



Уральский  
федеральный  
университет

имени первого Президента  
России Б.Н.Ельцина

Химико-  
технологический  
институт

**Ю. И. НЕЙН  
О. С. ЕЛЬЦОВ  
М. Ф. КОСТЕРИНА**

# ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Учебно-методическое пособие



МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
УРАЛЬСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
ИМЕНИ ПЕРВОГО ПРЕЗИДЕНТА РОССИИ Б. Н. ЕЛЬЦИНА

Ю. И. Нейн, О. С. Ельцов, М. Ф. Костерина

# ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Учебно-методическое пособие

Рекомендовано  
методическим советом Уральского федерального университета  
в качестве учебно-методического пособия для студентов вуза,  
обучающихся по направлениям подготовки 18.03.01, 18.04.01  
«Химическая технология»

Екатеринбург  
Издательство Уральского университета  
2018

УДК 54-035+678(075.8)  
ББК 24.7я73+35.71я73  
Н46

**Рецензенты:**

кафедра технологий целлюлозно-бумажных производств  
и переработки полимеров Уральского государственного  
лесотехнического университета (заведующий кафедрой  
доктор технических наук, профессор А. В. Вураско);  
О. Ф. Шишлов, доктор технических наук,  
директор по науке и развитию ПАО «Уралхимпласт»

**Научный редактор**

кандидат химических наук, доцент Т. В. Глухарева  
(Уральский федеральный университет)

**Нейн, Ю. И.**

Н46 Химия и технология высокомолекулярных соединений : учеб.-метод. пособие / Ю. И. Нейн, О. С. Ельцов, М. Ф. Костерина ; [науч. ред. Т. В. Глухарева] ; М-во образования и науки Рос. Федерации, Урал. федер. ун-т. — Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2018. — 116 с.

ISBN 978-5-7996-2399-9

В учебно-методическом пособии рассмотрены теоретические аспекты основных методов синтеза полимеров. Каждый раздел состоит из краткого теоретического введения и практической части, включающей описание методик экспериментальных работ.

Предназначено в качестве учебно-методического пособия для студентов, обучающихся по программе бакалавриата и магистратуры по направлениям подготовки 18.03.01, 18.04.01 «Химическая технология» всех форм обучения.

УДК 54-035+678(075.8)  
ББК 24.7я73+35.71я73

# ПРЕДИСЛОВИЕ

Учебно-методическое пособие «Химия и технология высокомолекулярных соединений», подготовленное коллективом кафедры технологии органических соединений Уральского федерального университета, предназначено для углубления и закрепления знаний в области получения и переработки полимеров, а также является руководством к лабораторным занятиям по основным теоретическим курсам для студентов, обучающихся по программе бакалавриата и магистратуры по направлениям подготовки 18.03.01 и 18.04.01 «Химическая технология». Основной задачей пособия является закрепление у студентов теоретических знаний по изучаемому курсу и приобретение навыков экспериментальной работы в целях углубления практической подготовки будущих специалистов в области высокомолекулярных соединений.

В учебно-методическом пособии приведены работы, посвященные различным методам получения полимеров — полимеризации, сополимеризации, поликонденсации и полимераналогичным превращениям.

Каждому тематическому разделу предпослано небольшое теоретическое введение, необходимое для осмысленного выполнения работ. В начале каждой работы сформулирована ее цель, перечислены материалы, реактивы, оборудование, приборы, посуда, необходимые для выполнения работы. Далее приведены порядок проведения работы и методика ее выполнения, а также указания по обработке результатов.

# МЕТОДЫ СИНТЕЗА ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Полимеры представляют собой высокомолекулярные соединения, молекулы которых (макромолекулы) построены из большого числа повторяющихся звеньев (мономеров), соединенных друг с другом химическими связями. Наличие двух типов связей — химических (прочные связи вдоль основной цепи) и физических (слабые связи между цепями) придает полимерам специфические физико-механические свойства: высокую упругость, эластичность, способность к пленко- и волокнообразованию и др.

Число мономерных звеньев в одной макромолекуле — степень полимеризации — определяет молекулярную массу полимера. Вследствие особенностей процессов синтеза полимеров практически невозможно получить совершенно одинаковые по размеру макромолекулы, поэтому полимеры являются полидисперсными, т. е. неоднородными по молекулярной массе.

В зависимости от строения макромолекул полимеры могут быть линейными, разветвленными и сетчатыми (или сшитыми). По химическому строению основной цепи полимеры делятся на два больших класса: гомоцепные (построены из одинаковых атомов) и гетероцепные (построены из атомов различных элементов). Из гомоцепных наиболее распространены карбоцепные полимеры, основная цепь которых построена из атомов углерода.

Методы синтеза высокомолекулярных соединений основаны на реакциях полимеризации и поликонденсации, а также на реакциях полимераналогичных превращений.

# ГЛАВА 1

## РАДИКАЛЬНАЯ И ИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

### ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

#### Радикальная полимеризация

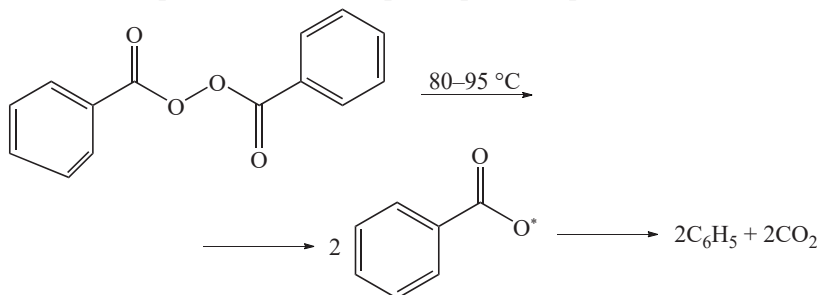
Полимеризацией называется процесс образования полимеров путем последовательного соединения мономеров, содержащих реакционноспособные кратные связи или циклы. Процесс полимеризации может осуществляться по радикальному и ионному механизмам.

Радикальная полимеризация протекает по цепному механизму, при этом в результате каждого элементарного акта происходит образование нового радикала, к которому присоединяется новая нейтральная молекула, т. е. кинетическая цепь превращается в материальную. Основными стадиями радикальной полимеризации являются инициирование, рост цепи, обрыв цепи и передача цепи.

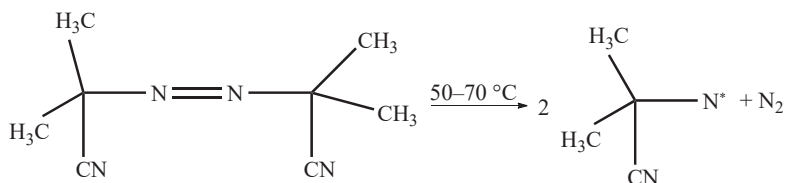
Иницирование заключается в образовании в реакционной системе свободных радикалов, которые могут генерироваться в результате воздействия тепла (термическое инициирование), света (фотоинициирование), ионизирующих излучений (радиационное инициирование), а также химическими инициаторами (химическое инициирование). Термический, фото- и радиационный способы инициирования цепной полимеризации малоэффективны и сопровождаются различными побочными реакциями (разветвление, деструкция и т. д.). Поэтому чаще всего применяют химическое инициирование —  $\gamma$ -образование свободных радикалов вследствие

термического и фотохимического распада различных соединений, содержащих лабильные связи, а также в результате окислительно-восстановительных реакций.

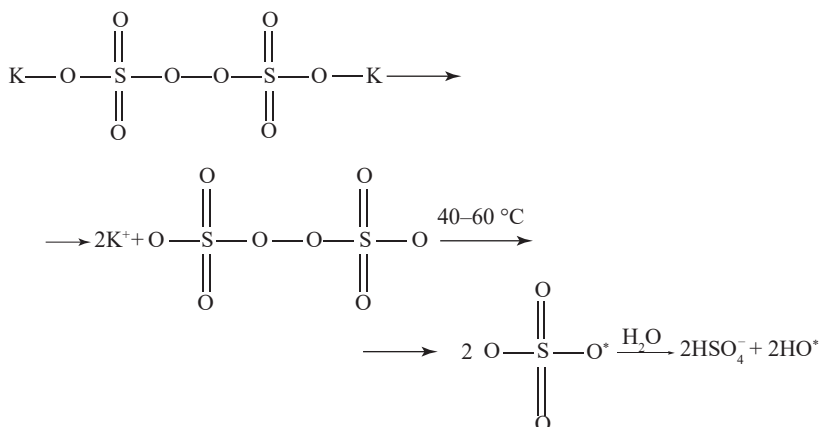
Наиболее распространенными инициаторами являются пероксиды, гидропероксиды, азо- и диазосоединения, перэфиры, ацилпероксиды. Так, пероксид бензоила при нагревании распадается по схеме:



Азобисизобутиронитрил разлагается с выделением азота:

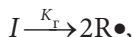


Персульфат калия распадается по следующей схеме:



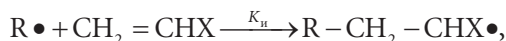


Схематически это выглядит следующим образом:



где  $K_r$  — константа скорости гомолитического распада инициатора.

Выбор инициатора чаще всего обусловлен его растворимостью в мономере или растворителе и температурой, при которой может быть достигнута определенная скорость получения свободных радикалов. Энергия активации инициирования обычно колеблется от 110 до 165 кДж/моль. Радикал, образующийся при распаде молекулы инициатора, присоединяется к двойной связи мономера и начинает реакционную цепь:



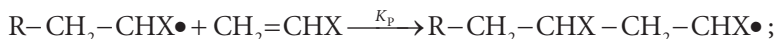
где  $K_i$  — константа скорости инициирования.

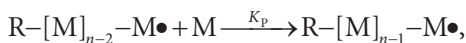
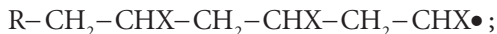
Для облегчения распада инициаторов и снижения энергии активации стадии инициирования (примерно до 42 кДж/моль) применяют окислительно-восстановительные системы. Примером окислительно-восстановительного инициирования является реакция между пероксидом водорода и солью двухвалентного железа:



Большинство окислительно-восстановительных систем применяется для инициирования полимеризации в водных или эмульсионных системах. В органических средах окислительно-восстановительное инициирование проводят ацилпероксидами, используя в качестве восстановителей амины.

**Рост цепи** заключается в последовательном присоединении молекул мономера к образующемуся активному центру с передачей его на конец цепи. При этом развитие кинетической цепи сопровождается образованием материальной цепи:



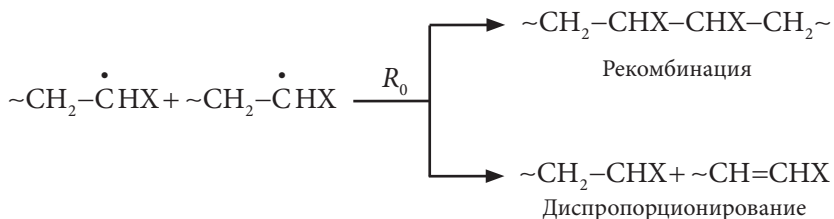


где  $K_p$  — константа скорости реакции роста цепи.

Стадия роста цепи характеризуется малой энергией активации (20–40 кДж/моль) и большой скоростью реакции (для большинства мономеров  $K_p = 10^2-10^4$  л/(моль · с)). Константы скорости и энергии активации роста цепи зависят от природы мономера и параметров реакционной среды.

**Обрыв цепи** происходит в результате «гибели» активных центров, это процесс, приводящий к насыщению свободной валентности и не сопровождающийся возникновением нового радикала. Обычно это приводит к обрыву материальной и кинетической цепи. Энергия активации обрыва составляет 8–17 кДж/моль и в основном определяется энергией активации диффузии радикалов. В зависимости от величины, активности и строения макрорадикала, от вязкости среды, температуры состава реакционной смеси и других факторов механизм обрыва может быть различным:

- растущие макрорадикалы присоединяются друг к другу (рекомбинация);
- радикалы диспропорционируют.



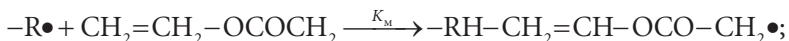
Возможен также обрыв при взаимодействии растущих радикалов с низкомолекулярными веществами, присутствующими в системе (инициаторами, ингибиторами и др.) и способными к рекомбинации или диспропорционированию с радикалами.

Время жизни растущих радикалов мало и обычно составляет доли секунды ( $10^{-6}-10^{-9}$  с), однако при снижении температуры или при увеличении вязкости системы оно возрастает вследствие

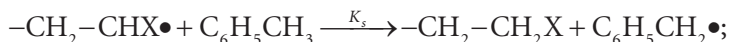
уменьшения подвижности макрорадикалов и снижения скорости обрыва цепи. Увеличение времени жизни макрорадикалов при повышении вязкости системы приводит к ускорению полимеризации по достижении определенной степени конверсии (гель-эффект).

**Передача цепи** происходит путем отрыва растущим радикалом атома или группы атомов от какой-то молекулы (передатчика цепи). При этом растущий радикал превращается в валентно-насыщенную молекулу, а возникающий новый радикал развивает кинетическую цепь. Передача цепи может осуществляться:

– через молекулу мономера, например, винилацетата:



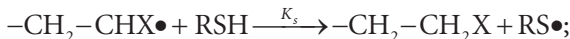
– через молекулу растворителя, например, толуола (обрыв материальной цепи) и далее:



– через начало новой цепи:



– или через специально вводимые вещества (регуляторы), например, меркаптаны:



где  $K_s, K_m$  — константы скорости передачи цепи.

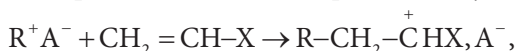
При взаимодействии растущего радикала с молекулой передатчика цепи прекращается рост материальной цепи, т. е. снижается молекулярная масса образующего полимера, при этом кинетическая цепь сохраняется. Способность к участию в передаче цепи при радикальной полимеризации характеризуют константой передачи цепи на мономер  $C_m$ , на растворитель  $C_s$ , на инициатор  $C_i$ :

$$C_s = K_s / K_p, C_m = K_m / K_p, C_i = K_i / K_p.$$

Для большинства мономеров значение  $C_m$  невелико —  $(0,1 - 5) \cdot 10^{-4}$ . Однако при полимеризации мономеров, содержащих подвижные атомы водорода, значение  $C_m$  существенно возрастает. Так, при полимеризации винилацетата значение  $C_m = 2 \cdot 10^{-3}$ . Из растворителей высокие значения  $C_s$  имеет тетрахлорид углерода (при полимеризации стирола в тетрахлориде углерода  $C_s = 9 \cdot 10^{-3}$ ).

### **Катионная полимеризация**

Катионной полимеризацией называется процесс получения высокомолекулярных соединений, при котором растущая цепь несет положительный заряд, являясь катионом. Схематически реакцию катионной полимеризации можно изобразить следующим образом:

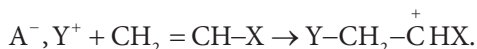


где  $R^+$  — катион с противоионом  $A^-$ , начинающий полимеризацию.

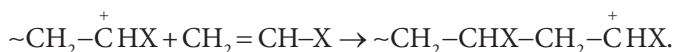
По катионному механизму полимеризуются производные этилена с электронодонорными заместителями, карбонильные, гетероциклические соединения, а также нитрилы.

Для катионной полимеризации характерны классические стадии: инициирование, рост цепи, передача и обрыв цепи.

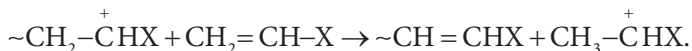
Инициирование:



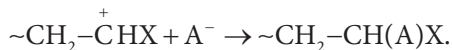
Рост цепи:



Передача на мономер:



Обрыв цепи:



**Активация молекул** мономера осуществляется под влиянием катализаторов, имеющих ионную природу. Активация при ионной

полимеризации часто проходит при более низкой температуре, чем инициирование полимеризации при радикальной полимеризации. Активные центры при ионной полимеризации обычно имеют структуру карбкатиона или карбаниона и в большей степени, чем для радикальной полимеризации зависят от свойств среды. Меняя среду, можно регулировать процесс и получать полимеры с заданными свойствами. Зависимость молекулярной массы полимера от температуры та же, что и для радикальной полимеризации: с возрастанием температуры молекулярная масса снижается.

Скорость ионной полимеризации зависит от концентрации катализатора. С увеличением концентрации катализатора скорость процесса линейно нарастает. Но в отличие от радикальной полимеризации катализаторы не входят в состав полимера.

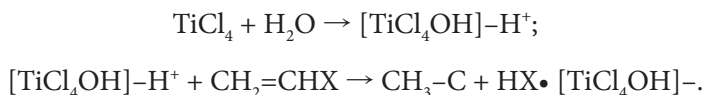
Активным центром растущей цепи при катионной полимеризации является карбкатион или ион карбония. В катионную полимеризацию легко вступают виниловые мономеры и алкадиены, содержащие электронодонорные заместители.

Вызывают катионную полимеризацию катализаторы кислотного характера, являющиеся электроноакцепторными соединениями. Это протонные кислоты  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$  и др., а также кислоты Льюиса  $\text{BF}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{ZnCl}_2$ .

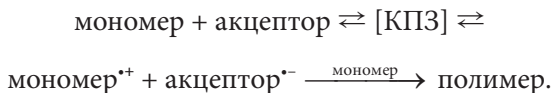
Кислоты Льюиса используют при низких температурах для получения продуктов высокой молекулярной массы. Эти катализаторы требуют присутствия сокатализатора, который действует как донор протона. Сокатализаторами могут быть вещества, легко отдающие протоны (вода, галогеноводороды, спирты и др.).

Реакция инициирования в катионной полимеризации заключается во взаимодействии катиона с мономером. В простейших, но довольно редких случаях катионы получают при диссоциации катализатора, например, протонных кислот, но гораздо чаще в результате диссоциации комплекса катализатора и сокатализатора.

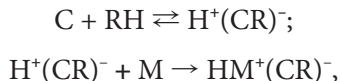
Образование активного центра в случае тетрахлорида титана протекает по схеме:



В общем случае схема инициирования выглядит следующим образом:



Таким образом, процесс инициирования можно выразить в общем виде:



где С, RH, М — катализатор, сокатализатор, мономер соответственно.

**Рост цепи** происходит путем последовательного присоединения молекул мономера к карбкатиону с передачей положительного заряда на конец цепи.

Предполагают, что это присоединение происходит внедрением мономера между ионом карбония и его отрицательным противоионом. Каждый акт присоединения мономера к активному центру сопровождается генерированием карбкатиона на конце цепи. В этом случае обеспечивается регулярное присоединение звеньев по типу «голова к хвосту».

Скорость роста цепи при катионной полимеризации зависит от степени разделенности ионов в ионной паре. Наиболее активными являются свободные ионы. Поэтому увеличение полярности растворителя, как правило, приводит к возрастанию скорости катионной полимеризации (вследствие увеличения степени диссоциации ионной пары).

**Обрыв цепи** происходит либо в результате передачи цепи от растущего иона карбония противоиону с регенерацией каталитического комплекса, либо за счет переноса протона от растущего карбкатиона к молекуле мономера или к молекуле растворителя.

**Передача цепи** в катионной полимеризации также имеет место. Так, передача цепи на мономер определяет предельные значения молекулярной массы.

Скорость катионной полимеризации и молекулярная масса полимера зависят от природы катализатора, растворителя и мономера. Высокие значения скорости полимеризации достигаются при малых концентрациях катализатора и низкой температуре. Большое влияние оказывает полярность среды, в которой происходит полимеризация. Увеличение полярности среды увеличивает скорость инициирования и уменьшает скорость обрыва цепи, что приводит к росту молекулярной массы полимера.

### **Анионная полимеризация**

Анионная полимеризация протекает через стадию образования карбаниона. В анионную полимеризацию вступают мономеры винилового и алкадиенового ряда, содержащие электроноакцепторные заместители: винилхлорид, акрилонитрил, акриловые и метакриловые эфиры, хлоропрен, стирол. Мономеры с электронодонорными заместителями полимеризуются этим методом значительно труднее или вообще не полимеризуются (например, простые эфиры алкенов).

Для инициирования анионной полимеризации применяют основные катализаторы, являющиеся электронодонорными соединениями: щелочные металлы и их алкилпроизводные, алкоголяты металлов, гидриды металлов, амиды и основания. Реакция инициирования состоит в присоединении к мономеру отрицательно заряженного иона катализатора с образованием карбаниона. Рост цепи происходит путем последовательного присоединения молекул мономера к карбаниону с образованием отрицательного заряда на конце цепи. Обрыв цепи при анионной полимеризации происходит в результате присоединения протона к растущей цепи полимера.

Растущая цепь может оторвать протон от растворителя донора протона (жидкий аммиак, спирты, толуол) или от молекулы растворителя.

Активные анионные центры более устойчивы, чем катионные, поэтому при анионной полимеризации удается получить продукты с более высокой молекулярной массой.

Следует отметить, что во многих случаях процессы анионной полимеризации протекают без обрыва кинетической цепи с обра-

зованием «живущих» полимеров («живущей» полимеризацией называют такой полимеризационный процесс, в котором отсутствуют необратимые реакции обрыва и передачи цепи). Например, при использовании щелочных металлов в качестве катализаторов анионной полимеризации за счет переноса электрона к молекуле мономера образуются анион-радикалы, которые быстро рекомбинируются, давая чрезвычайно устойчивые дианионы. Таким образом, реакционноспособными оказываются оба конца растущей цепи.

Следующие молекулы мономера присоединяются по обоим концам дианиона, пока не завершится процесс. Активность таких полимеров может сохраняться длительное время и при добавлении новой порции мономера. Полимеризацию на «живых» цепях используют для получения блок-сополимеров.

### **Способы проведения полимеризации**

По фазовому состоянию реакционных систем, в которых осуществляют полимеризацию мономера, процессы разделяют на гомогенные и гетерогенные.

Гомогенная полимеризация может протекать в массе мономера (без растворителя) или в растворителе, при этом выделения полимера из реакционной системы не происходит — на всех стадиях она остается гомогенной. В ряде случаев при гомогенной полимеризации некоторых мономеров по мере протекания процесса наблюдается постепенное выпадение полимера в отдельную фазу из раствора в мономере или в растворителе и система формально становится гетерогенной; однако, учитывая характер начальных стадий, такие процессы относят к гомогенным.

Гетерогенную полимеризацию осуществляют двумя основными способами — в суспензии и в эмульсии, причем эмульсионная полимеризация является одним из основных способов получения крупнотоннажных промышленных полимеров (каучуки, поливинилхлорид, полистирол, акриловые полимеры и др.).

На выбор способа проведения полимеризации оказывают влияние следующие факторы: природа мономера; тип выбранного механизма полимеризации; физическое состояние образующегося полимера; возможность проведения процесса в промышленных условиях.



**Полимеризация в блоке (в массе)** — простейший способ полимеризации чистого мономера, проводится в отсутствие растворителя, благодаря чему не происходит загрязнения полимера. Однако процесс трудно поддается регулированию вследствие высокой экзотермичности полимеризации. По мере полимеризации увеличивается вязкость среды и затрудняется отвод тепла, вследствие чего возникают местные перегревы, приводящие к деградации полимера, неоднородности его по молекулярной массе, его потемнению и изменению других свойств. Поэтому полимеризацию в массе применяют ограниченно при полимеризации этилена, стирола и метилметакрилата.

При проведении полимеризации в массе мономер должен быть жидкостью, инициатор растворяют в мономере. Агент передачи цепи, если он необходим для регулирования молекулярной массы, также растворяют в мономере. Таким образом, вся реакционная система в этом случае гомогенна. Реакционную массу нагревают или облучают каким-либо источником для инициирования полимеризации. По мере протекания реакции вязкость реакционной системы увеличивается, что в конечном итоге приводит к образованию полимера с очень широким молекулярно-массовым распределением. Другой недостаток этого способа проведения полимеризации заключается в том, что по мере увеличения вязкости реакционной массы резко затрудняется диффузия растущих цепей. При этом уменьшается вероятность столкновения макрорадикалов, т. е. обрыв растущих цепей затрудняется, соответственно, увеличивается число активных центров и резко возрастает скорость процесса. Это явление получило название г е л ь - э ф ф е к т а, или автоускорения, и иногда неконтролируемая экзотермичность реакции может привести к взрыву системы.

Достоинством полимеризации в массе является возможность получения полимера в форме сосуда, в котором проводится процесс без какой-либо дополнительной обработки. Полученный полимер представляет собой готовое изделие, не требующее дальнейшей переработки, отделения и очистки от других компонентов реакционной массы.

**Полимеризация в растворе** лишена многих недостатков блочной полимеризации. При ее проведении устраняется возможность местных перегревов, поскольку теплота реакции легко снимается растворителем, выполняющим также роль разбавителя, уменьшается вязкость реакционной системы, что облегчает ее перемешивание. Основной недостаток этого метода состоит в том, что, какой бы инертный растворитель ни был выбран, всегда существует конечная вероятность передачи цепи на растворитель. Это затрудняет получение высокомолекулярных полимеров. Кроме того, образующийся полимер необходимо отделять от растворителя, требуется и дальнейшая, весьма сложная процедура окончательной очистки полимера от следов этих компонентов.

Полимеризацию в растворе проводят двумя способами. По первому способу для полимеризации применяют растворитель, в котором растворяются и мономер, и полимер. Получаемый раствор используют как таковой или выделяют полимер осаждением либо испарением растворителя. По второму способу полимеризацию в растворе проводят в жидкости, в которой растворяется мономер, но не растворяется полимер. Полимер по мере образования выпадает в твердом виде и может быть отделен фильтрованием.

**Полимеризация в суспензии** (бисерная или гранульная) широко используется для синтеза различных полимеров. Этим методом полимеризуют только водонерастворимые мономеры. При этом мономер диспергируют в воде в виде мелких капелек. Устойчивость дисперсии достигается механическим перемешиванием и введением в реакционную систему специальных добавок — стабилизаторов (например, поливиниловый спирт). Размер образующихся капель зависит от соотношения взятого мономера и воды, от типа и концентрации стабилизирующего агента, а также от скорости перемешивания смеси. При полимеризации в суспензии применяют растворимые в мономере инициаторы. Процесс полимеризации осуществляется в каплях мономера, которые можно рассматривать как микрореакторы блочной полимеризации. Поскольку вся реакционная масса разделена на большое число отдельных небольших реакторов, контроль за длиной кинетических цепей осуществляется относительно просто и образующийся полимер имеет неши-

рокое молекулярно-массовое распределение. Конечный продукт простым фильтрованием легко отделяется от воды. Достоинством этого способа является хороший отвод тепла, а недостатком — возможность загрязнения полимера остатками стабилизатора и необходимость промывки и сушки гранул образовавшегося полимера.

**Полимеризация в эмульсии** — один из основных промышленных процессов получения многих крупнотоннажных полимеров.

Мономер при эмульсионной полимеризации, как и в случае суспензионной полимеризации, диспергирован в водной фазе, но не в виде отдельных капель, а в виде однородной эмульсии. Эмульсия стабилизирована эмульгаторами или поверхностно-активными веществами (ПАВ), защитными коллоидами и некоторыми буферными растворами. Суспензионные и эмульсионные системы содержат капли мономера, различие между ними состоит в том, что эмульсионные системы содержат мицеллы, в которых солюбилизован мономер. При эмульсионной полимеризации используют водорастворимые инициаторы типа персульфатов или окислительно-восстановительных иницирующих систем.

Поверхностный слой мицелл образован полярными концами молекул эмульгатора и из-за своей высокой гидрофильности содержит высокую концентрацию инициатора. Внутренняя часть мицелл заполнена солюбилизованным мономером. Поэтому полимеризация, начиная с поверхности мицелл, переходит внутрь последних. По мере образования полимера макромолекулы его агрегируют между собой в более крупные частицы, которые окружаются и затем стабилизируются слоем мицеллярного эмульгатора. В результате полимеризации образуются мелкие частички полимера, стабилизированные слоем эмульгатора и равномерно диспергированные в водной фазе. Эту белую молочного вида дисперсию называют латексом. По окончании реакции латекс готов к употреблению. Так, его используют в качестве адгезива или как водорастворимые эмульсионные краски, либо полимер выделяют из латекса разрушением эмульсии, используя электролиты, либо высушиванием или вымораживанием.

В наиболее простом случае реакционная система в эмульсионной полимеризации содержит дисперсионную среду (обычно

вода), мономер (30–60 % от массы дисперсионной среды), эмульгатор (поверхностно-активное вещество) и инициатор полимеризации. В эмульсионной полимеризации кроме указанных основных компонентов могут быть также использованы регуляторы и буферные вещества для поддержания постоянного значения pH среды.

Наиболее часто в качестве эмульгаторов используют соли щелочных металлов и жирных кислот (мыла), а также соли ароматических и алифатических сульфокислот. Кроме указанных ионогенных ПАВ в эмульсионной полимеризации применяют также неионогенные эмульгаторы — высшие спирты, оксиэтилированные спирты или алкилфенолы. Эмульгаторы частично растворимы в воде, но выше некоторой критической концентрации (критическая концентрация мицеллообразования — ККМ) они образуют мицеллы — агрегаты молекул эмульгатора сферической или чаще стержнеобразной формы.

Внутренняя часть мицелл образована гидрофобными углеводородными фрагментами молекул эмульгатора, а наружная — гидрофильными. Обычно количество эмульгатора составляет 1–5 % от массы мономера.

При использовании нерастворимого в воде или малорастворимого в ней мономера последний находится в реакционной среде в виде капель размером 1–10 мкм, в то время как средний размер исходных мицелл эмульгатора находится в пределах 0,01–0,10 мкм, причем он зависит от количества ПАВ: с увеличением доли эмульгатора в системе увеличивается число мицелл меньшего размера, т. е. возрастает их удельная поверхность.

После введения в систему «вода — эмульгатор» водонерастворимого мономера некоторая часть его проникает во внутреннюю, гидрофобную область мицелл; это было доказано экспериментально — размер мицелл после введения мономера увеличивался. Тем не менее большая часть мономера в реакционной системе остается в виде капель.

Достоинством эмульсионной полимеризации является возможность осуществления процесса с большими скоростями с образованием полимера высокой молекулярной массы, а также легкость теплоотвода; недостатками эмульсионной полимеризации явля-

ются необходимость удаления остатков эмульгаторов и большое количество сточных вод, требующих специальной очистки.

При **газофазной полимеризации** мономер (например, этилен) находится в газообразном состоянии. В качестве инициаторов могут использоваться кислород и пероксиды. Процесс протекает при высоком давлении. Преимущества способа: отсутствие растворителей и разбавителей, что упрощает конечную обработку продуктов полимеризации; крупные частицы полимера размером около 0,3–0,5 мм можно непосредственно использовать для переработки в изделия, минуя грануляцию; исключаются промывка, фильтрация, сушка продукта, регенерация растворителя, в результате чего резко снижаются затраты энергии.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### *Работа 1.1. Полимеризация метилметакрилата в массе при различных температурах*

**Цель работы:** определить влияние температуры на скорость полимеризации и оценить суммарную энергию активации процесса.

**Реактивы:** метилметакрилат, пероксид бензоила, толуол, петролейный эфир или гексан (гептан), инертный газ.

**Приборы и посуда:** пробирки с пришлифованными пробками емкостью 20–25 см<sup>3</sup> (8 шт.), термостаты на 70, 75, 80, 85 °С, стаканы емкостью 100 см<sup>3</sup> (8 шт.), пипетки на 10 см<sup>3</sup>, шпатель, стеклянные палочки, вакуум-сушильный шкаф.

#### **Порядок работы:**

1. Проведение радикальной полимеризации метилметакрилата при различных температурах.
2. Определение выхода полимера гравиметрическим методом.
3. Определение суммарной энергии активации полимеризации.

#### **Методика работы**

Гравиметрический метод определения выхода полимера основан на выделении полимера из реакционной среды путем осаждения его в петролейный эфир или гексан (гептан), которые растворяют мономер и не растворяют полимер. Полимер выделяется

в виде осадка, который промывают осадителем, а затем высушивают в вакуум-сушильном шкафу при 50–60 °С до постоянной массы и взвешивают на аналитических весах. По степени превращения мономера к данному моменту времени определяют скорость реакции. По значениям полученных скоростей полимеризации при различных температурах определяют константы скоростей и по температурной зависимости констант скоростей полимеризации в аррениусовских координатах оценивают суммарную энергию активации полимеризации.

Для приготовления 0,3 %-ного раствора инициатора в мономере в стеклянный стакан помещают 30 г метилметакрилата и 0,09 г пероксида бензоила. Навеску инициатора взвешивают на часовом стекле с точностью до четвертого знака после запятой. Приготовленный раствор разливают в восемь пробирок с пришлифованными пробками (по 3 см<sup>3</sup>), добавляют в каждую по 3 см<sup>3</sup> толуола и реакционную смесь продувают инертным газом в течение 5 мин. В четыре термостата с температурами 70, 75, 80, 85 °С помещают по две пробирки с реакционной смесью. Контроль за ходом процесса ведут визуально по изменению вязкости реакционной смеси.

***Работу проводить в защитной маске!***

По достижении реакционной смесью *сиропообразного* состояния (10–15 % конверсии, ≈ 2 ч) пробирки извлекают из термостата, регистрируют время окончания полимеризации и охлаждают проточной водой до комнатной температуры. Содержимое каждой пробирки выливают в стакан с петролевым эфиром (40–50 см<sup>3</sup>) для осаждения полимера. Затем осадитель декантируют, полученный полимер промывают 20 см<sup>3</sup> осадителя, количественно переносят на предварительно взвешенное часовое стекло и высушивают в вакуум-сушильном шкафу до постоянной массы. Результаты вносят в табл. 1.1.

Таблица 1.1

**Форма записи результатов**

| Загрузка мономера, г | Температура полимеризации, °С | Время полимеризации, τ, мин | Выход полимера <i>x</i> |   |
|----------------------|-------------------------------|-----------------------------|-------------------------|---|
|                      |                               |                             | г                       | % |
|                      |                               |                             |                         |   |

### Обработка результатов

На основании таблицы рассчитывают скорость полимеризации (в моль/(л · с)) при различных температурах по значениям выхода полимера:

$$v = \frac{x \cdot \rho_m \cdot 1000}{\tau \cdot M \cdot 60 \cdot 100},$$

где  $x$  — выход полимера за время  $\tau$ , %;  $\rho_m$  — плотность мономера, г/см<sup>3</sup>;  $M$  — масса 1 моль мономера, г/моль;  $\tau$  — время полимеризации, мин.

Для полимеризации при каждой температуре находят значения константы скорости по формуле

$$K = \frac{m_I \cdot 1000}{[I]^{0,5} \cdot [M]}$$

или

$$\lg K = \lg v - 0,5 \cdot \lg [I] + \lg [M].$$

Значения  $[I]$  и  $[M]$  (в моль/л) рассчитывают по формулам:

$$[I] = \frac{m_I \cdot 1000}{V \cdot m_{\text{моль}}},$$

где  $m_I$  — навеска инициатора, г;  $m_{\text{моль}}$  — масса 1 моль инициатора, г/моль;  $V$  — общий объем реакционной массы, см<sup>3</sup>;

$$[M] = \frac{m_m \cdot 1000}{V \cdot m_{\text{моль}}},$$

где  $m_m$  — навеска мономера, г;  $V$  — общий объем реакционной массы, см<sup>3</sup>;  $m_{\text{моль}}$  — масса 1 моль мономера, г.

Затем определяют значения логарифмов констант скоростей  $\ln k$  для трех температур и строят график в координатах  $\ln k - f(K^{-1})$ . Тангенс угла наклона полученной прямой численно равен  $-E/R$ , т. е.  $E = \text{tg} \alpha R$ , где  $R = 8,3$  Дж/(моль · К).

### **Содержание отчета:**

1. Написать схему реакций всех элементарных стадий процесса полимеризации метилметакрилата, инициируемого пероксидом бензоила.

2. Объяснить влияние температуры на скорость полимеризации.

### **Работа 1.2. Полимеризация метилметакрилата в различных растворителях**

**Цель работы:** провести радикальную полимеризацию метилметакрилата в различных растворителях и оценить их влияние на молекулярную массу полимера.

**Реактивы:** метилметакрилат, азобисизобутиронитрил (пероксид бензоила), тетрахлорид углерода, бензол, ацетон, петролейный эфир, хлороформ (или толуол).

**Приборы и посуда:** круглодонные колбы емкостью 100 см<sup>3</sup> (3 шт.), шариковые холодильники (3 шт.), стаканы емкостью 100 и 250 см<sup>3</sup>, фарфоровые чашки (3 шт.), вискозиметр с  $d = 0,56$  мм, секундомер, термостат, вакуум-сушильный шкаф, шпатель, часовое стекло.

### **Порядок работы:**

1. Проведение радикальной полимеризации метилметакрилата в различных растворителях.

2. Определение выхода полимера.

3. Определение предельного числа вязкости растворов полимеров и расчет молекулярных масс полимеров.

### **Методика работы**

В стакан помещают 30 г метилметакрилата и 0,3 г инициатора. Полученный раствор делят на три равные части и загружают в три круглодонные колбы. Затем в каждую колбу наливают по 40 г одного из растворителей (тетрахлорид углерода, бензол, ацетон), соединяют их с обратными холодильниками и помещают в термостат при 70 °С. Реакцию ведут в течение 3 ч. По окончании реакции колбы охлаждают и полимеры осаждают в 5–7-кратный избыток петролейного эфира в стеклянном стакане емкостью 250 см<sup>3</sup>. Полученные полимеры помещают в фарфоровые чашки и сушат в вакуум-сушильном шкафу до постоянной массы. Вискозиметри-



ческие измерения проводят в растворе хлороформа (или толуола) при 20 °С при различных концентрациях полимера (0,5; 0,25; 0,1875; 0,125 и 0,1 %). Предельное число вязкости  $[\eta]$  определяют из графика зависимости  $\eta_{\text{уд}}/c$  от  $c$  путем графического экстраполирования значений  $\eta_{\text{уд}}/c$  к нулевой концентрации. Молекулярную массу полимера определяют по формуле  $[\eta] = KM^{\alpha}$ . При вискозиметрических измерениях в хлороформе  $K = 0,63 \cdot 10^{-4}$ ,  $\alpha = 0,8$  (в толуоле  $K = 0,71 \cdot 10^{-4}$ ,  $\alpha = 0,73$ ). Результаты измерений вносят в табл. 1.2.

Таблица 1.2

Форма записи результатов

| Растворитель | $[\eta]$ , см <sup>3</sup> /г | $M$ | Выход полимера, % |
|--------------|-------------------------------|-----|-------------------|
|              |                               |     |                   |

**Содержание отчета:**

1. Написать схемы реакций всех элементарных стадий процесса полимеризации метилметакрилата, иницируемого азобисизобутиронитрилом.
2. Объяснить влияние природы растворителя на выход полимера и его молекулярную массу.

**Работа 1.3. Изучение кинетики полимеризации стирола в массе**

**Цель работы:** определить скорость полимеризации стирола по изменению показателя преломления реакционной смеси и порядок реакции полимеризации по инициатору.

**Реактивы:** пероксид бензоила, стирол, инертный газ.

**Приборы и посуда:** три пробирки на 20–25 см<sup>3</sup> с пришлифованными пробками, часовое стекло, рефрактометр ИРФ-454, фильтровальная бумага.

**Порядок работы:**

1. Проведение полимеризации стирола в массе.
2. Изучение принципа работы рефрактометра и определение показателей преломления.
3. Определение скорости и порядка реакции полимеризации по инициатору.

Показатель преломления является важной характеристикой жидкости, связанной с ее химической структурой и концентрацией исследуемого раствора.

Согласно закону преломления при переходе луча света из одной среды в другую отношение синуса угла падения к синусу угла преломления есть величина постоянная, называемая относительным показателем преломления второй среды относительно первой:

$$\frac{\sin i}{\sin r} = \frac{n_2}{n_1} = n_{21}.$$

При этом, как известно из геометрической оптики, относительный показатель преломления  $n_{21}$  может быть выражен либо через отношение скоростей света  $n_{21} = v_1/v_2$ , либо через абсолютные показатели преломления  $n_{21} = n_2/n_1$ .

Для быстрого и удобного определения показателя преломления жидкости и для определения концентрации растворов по их показателю преломления служат специальные приборы — рефрактометры.

Рефрактометр Аббе основан на измерении угла полного внутреннего отражения. Явление полного внутреннего отражения заключается в следующем. Пучок лучей, идущих от источника света, падает на границу раздела двух сред, например, флинтгласа с абсолютным показателем преломления  $n_1$  и испытываемого раствора с абсолютным показателем  $n_2$ . Так как раствор является средой оптически менее плотной, чем флинтглас, то  $n_1 > n_2$ , а угол преломления  $r$  больше угла падения  $i$ .

При некотором значении угла падения  $i_0$  угол преломления  $r$  достигает  $90^\circ$ , и тогда преломленный луч будет скользить по поверхности раздела двух сред.

Угол падения  $i$ , соответствующий скользящему преломленному лучу, носит название предельного угла полного внутреннего отражения. Для предельного угла полного внутреннего отражения будет иметь место отношение

$$\sin i_0 = \frac{n_2}{n_1}.$$

Лучи, падающие под углом, бóльшим предельного угла падения ( $i_1 > i_0$ ), не преломляются и во вторую среду не попадают, а полностью отражаются от поверхности раздела. Поэтому наблюдатель, воспринимающий пучок световых лучей, видит в своем поле зрения только часть лучей, для которой угол падения меньше угла предельного ( $i < i_0$ ). Остальная часть поля зрения будет казаться темной, так как она соответствует лучам с углами падения, бóльшими предельного. Положение границы между освещенной и темной частями поля зрения определяется скользящим лучом, который удовлетворяет условию:  $i = i_0$ .

Если мы будем менять среду (в данном случае растворы), в которую переходят лучи из вещества с большей оптической плотностью, то величина предельного угла  $i_0$  также будет меняться и граница светотени в поле зрения наблюдателя будет соответственно перемещаться.

### **Устройство рефрактометра**

Рефрактометр ИРФ-454 предназначен для измерения показателя преломления жидких и твердых тел и определения средней дисперсии этих же тел. Прибор может быть использован для быстрого установления концентрации водных, спиртовых, эфирных и других растворов по показателю преломления.

Не допускается измерение показателей преломления кислот и щелочей, так как они разъедают поверхности призм.

Прибор позволяет измерять показатели преломления в пределах от 1,2 до 2 с точностью до четвертого знака после запятой, если измерения ведут в проходящем свете. Несколько капель исследуемой жидкости помещают между двумя гипотенузными гранями призм. Призма с хорошо отполированной гипотенузной гранью является измерительной (нижняя призма в данном приборе), а призма с матовой гипотенузной гранью — осветительной (верхняя призма прибора) (рис. 1.1).

### **Методика работы**

**Полимеризация стирола в массе.** В три пробирки на 20–25 см<sup>3</sup> с шлифованными пробками помещают по 15 г раствора пероксида бензоила в стироле концентрацией соответственно 0,2; 0,5 и 1 % от массы мономера.

Пробирки продувают азотом в течение 5 мин, помещают на водяную баню и нагревают при температуре 70 °С. Через 10 мин после начала термостатирования из каждой пробирки стеклянной палочкой на часовое стекло отбирают несколько капель мономера для определения показателя преломления. Затем измеряют показатель преломления  $n$ .

Измерение показателя преломления:

1. Вращением окуляра сфокусировать шкалу и окуляр.
2. Перед началом работы откинуть осветительную призму. На чистую полированную поверхность измерительной призмы стеклянной палочкой или пипеткой осторожно, не касаясь призмы, нанести две-три капли дистиллированной воды.

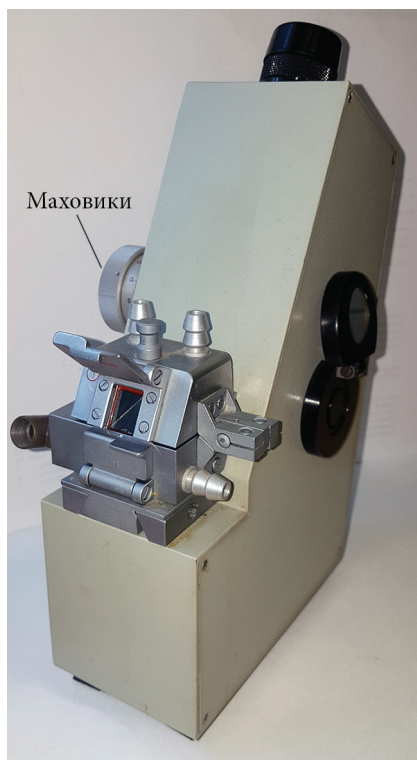


Рис. 1.1. Внешний вид рефрактометра ИРФ-454

3. Измерение прозрачных жидкостей проводить в проходящем свете, когда он проходит через открытое окно осветительной призмы, при этом окно измерительной призмы закрыто зеркалом. Источником света может служить электролампа или дневной свет.

4. Установить окуляр на отчетливую видимость перекрестия и поворотом зеркала добиться наилучшей освещенности шкалы. Вращением большого маховика (см. рис. 1.1) границу светотени вынести в поле зрения окуляра. Малым маховиком устранить ее окрашенность.

5. Наблюдая в окуляр, большим маховиком навести границу светотени точно на перекрестие и по шкале показателей преломления, соответствующей выбранному рефрактометрическому блоку, снять контрольный отсчет показателя преломления воды ( $n = 1,33$ ).

6. Откинуть осветительную призму. Протереть насухо поверхность измерительной призмы, нанести несколько капель одного из исследуемых растворов с известной концентрацией.

7. Совместить границу раздела света и тени с перекрестием штрихов в окуляре и отсчитать на шкале значение показателя преломления  $n$ .

8. Измерить показатели преломления для всех заданных растворов. Для каждого раствора выполнить несколько измерений, каждый раз промывая призмы дистиллированной водой, вытирая их насухо.

Пользуясь табл. 1.3, определяют глубину превращения стирола в полистирол в данный момент времени.

Метод определения скорости полимеризации стирола по изменению показателя преломления основан на том, что чистый мономер и раствор полимера в мономере имеют разные  $n_d$ . Следовательно, измеряя  $n_d$  во времени, можно судить о степени превращения мономера в полимер, т. е. о глубине реакции на той или иной стадии процесса.

Для каждой концентрации инициатора при данной температуре отбирают не менее пяти проб. Время, через которое определяют выход полимера, зависит от скорости полимеризации мономера; оно выбирается с таким расчетом, чтобы степень превращения мономера в последней пробе не превышала 15 %.

Таблица 1.3

Зависимость  $n$  от степени превращения стирола в полистирол

| Степень превращения стирола, % | Показатель преломления | Степень превращения стирола, % | Показатель преломления | Степень превращения стирола, % | Показатель преломления | Степень превращения стирола, % | Показатель преломления |
|--------------------------------|------------------------|--------------------------------|------------------------|--------------------------------|------------------------|--------------------------------|------------------------|
| 0                              | 1,5420                 | 11                             | 1,5475                 | 21                             | 1,5518                 | 31                             | 1,5548                 |
| 2                              | 1,5429                 | 12                             | 1,5482                 | 22                             | 1,5520                 | 32                             | 1,5552                 |
| 3                              | 1,5435                 | 13                             | 1,5488                 | 23                             | 1,5523                 | 33                             | 1,5556                 |
| 4                              | 1,5441                 | 14                             | 1,5492                 | 24                             | 1,5525                 | 34                             | 1,5563                 |
| 5                              | 1,5446                 | 15                             | 1,5495                 | 25                             | 1,5528                 | 35                             | 1,5568                 |
| 6                              | 1,5451                 | 16                             | 1,5500                 | 26                             | 1,5531                 | 36                             | 1,5574                 |
| 7                              | 1,5455                 | 17                             | 1,5504                 | 27                             | 1,5534                 | 37                             | 1,5577                 |
| 8                              | 1,5461                 | 18                             | 1,5508                 | 28                             | 1,5537                 | 38                             | 1,5581                 |
| 9                              | 1,5465                 | 19                             | 1,5511                 | 29                             | 1,5540                 | 39                             | 1,5584                 |
| 10                             | 1,5468                 | 20                             | 1,5515                 | 30                             | 1,5543                 | 40                             | 1,5589                 |

**Обработка результатов**

По результатам табл. 1.4 для каждой концентрации инициатора строят график в координатах время полимеризации — выход полимера. Затем по конверсии мономера за определенный отрезок времен рассчитывают скорость полимеризации по формуле

$$\omega = \frac{x \cdot \rho \cdot 1000}{M_n \cdot t \cdot 60 \cdot 100},$$

где  $\omega$  — скорость полимеризации, моль/(л · с);  $x$  — выход полимера за время  $t$ , %;  $\rho$  — плотность мономера, г/см<sup>3</sup>;  $M_n$  — молекулярная масса мономера;  $t$  — время полимеризации, мин;  $x \cdot \rho \cdot 1\,000$  — выход полимера при полимеризации 1 л мономера.

Концентрации инициатора (моль/л) находят по формуле

$$[C] = \frac{g \cdot 1000}{V \cdot M_n},$$

где  $[C]$  — концентрация инициатора, моль/л;  $g$  — навеска инициатора, г;  $M_n$  — молекулярная масса инициатора;  $V$  — объем загрузки стирола.

Таблица 1.4

**Форма записи результатов**

| Загрузка, г |           | Концентрация инициатора, % от массы мономера | Время полимеризации, мин | $n_d$ смеси | Выход полимера |   |
|-------------|-----------|--|--------------------------|-------------|----------------|---|
| Мономер     | Инициатор |  |                          |             | г              | % |
|             |           |  |                          |             |                |   |

Затем находят логарифмы скоростей полимеризации и концентрации инициатора. Результаты расчетов вносят в табл. 1.5.

Таблица 1.5

**Форма записи результатов**

| Концентрация инициатора |        | Время полимеризации, мин | Выход полимера, % | Скорость полимеризации, моль/(л · с) | $\lg v$ | $\lg [H]$ |
|-------------------------|--------|--------------------------|-------------------|--------------------------------------|---------|-----------|
| %                       | моль/л |                          |                   |                                      |         |           |
|                         |        |                          |                   |                                      |         |           |

По полученным данным строят график в координатах  $\lg [C]$  —  $\lg V$ . Вычисляют тангенс угла наклона  $\text{tga}$  полученной прямой, который численно равен порядку реакции по инициатору.

Если тангенс угла наклона прямой  $\lg [C] - \lg V$  равен или близок к 0,5, то, значит, что закон соблюдается.

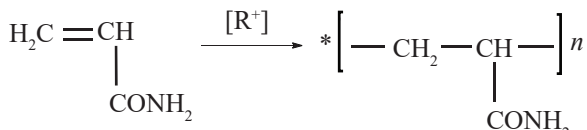
**Содержание отчета:**

1. Написать схемы реакций процесса полимеризации стирола.
2. Построить график зависимости показателя преломления  $n_i$  растворов от их концентрации  $[C]$ .

**Работа 1.4. Получение полиакриламида в растворителе**

**Цель работы:** провести ионную полимеризацию акриламида в растворителе и определить вязкость полученного раствора.

Схема реакции:



**Реактивы:** акриламид — 10 г; изопропиловый спирт — 1,55 г; персульфат калия — 0,02 г; двуокись углерода или инертный газ; этиленгликоль — 1 г.

**Приборы и посуда:** колба трехгорлая, снабженная обратным холодильником, механической мешалкой с герметическим затвором и термометром, водяная баня, капиллярный вискозиметр Уббелодде (вискозиметр Хепплера).

**Порядок работы:**

1. Проведение полимеризации акриламида в растворителе.
2. Определение вязкости раствора полимера.

**Методика работы**

Заливают 80 мл дистиллированной воды в колбу, добавляют изопропиловый спирт, персульфат калия. После растворения соли вливают мономер и перемешивают раствор, нагревая его на водяной бане при 60 °С в течение 2 ч.

Определяют вязкость полученного раствора полимера и используют в качестве клея для бумаги.

**Содержание отчета:**

1. Написать схемы реакций всех элементарных стадий процесса полимеризации акриламида.
2. Объяснить влияние природы растворителя на выход полимера и его молекулярную массу.

**Работа 1.5. Получение пластифицированного полиметилметакрилата в суспензии**

**Цель работы:** получить пластифицированный полиметилметакрилат в суспензии.

**Порядок работы:**

1. Получение пластификатора, дибутилфталата.
2. Получение пластифицированного полиметилметакрилата в суспензии.

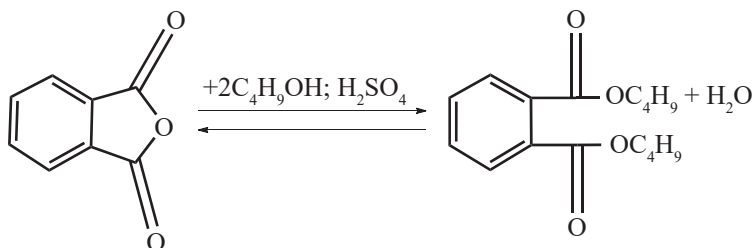


### 1.5.1. Получение дибутилфталата

Пластификаторы — это вещества, которые вводят в состав полимерных материалов для придания (или повышения) эластичности и (или) пластичности при переработке и эксплуатации. Пластификаторы облегчают диспергирование ингредиентов, снижают температуру технологической обработки композиций, улучшают морозостойкость полимеров, но иногда ухудшают их теплостойкость. Некоторые пластификаторы могут повышать огне-, свето- и термостойкость полимеров.

Общие требования к пластификаторам: хорошая совместимость с полимером, низкая летучесть, отсутствие запаха, химическая инертность, стойкость к экстракции из полимера жидкими средами, например, маслами, моющими средствами.

Реакция протекает по схеме:



**Реактивы:** фталевый ангидрид — 14,8 г; бутиловый спирт — 17,0 г;  $H_2SO_4$  ( $\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$ ) — 0,3 г; 0,5 н раствор NaOH (или 20 %-ный раствор соды); безводный сульфат натрия 10,0 г.

**Приборы и посуда:** круглодонная колба с насадкой Дина — Старка и обратным холодильником, прибор для перегонки в вакууме, делительная воронка.

#### Методика работы

Фталевый ангидрид, бутиловый спирт и серную кислоту помещают в реакционную колбу; собирают прибор (рис. 1.2), нагревают до кипения смеси и отделения воды в ловушке. Конец реакции определяют по прекращению выделения воды. Не вошедший в реакцию ангидрид нейтрализуют раствором соды, эфир промывают водой до нейтральной реакции в делительной воронке, вы-

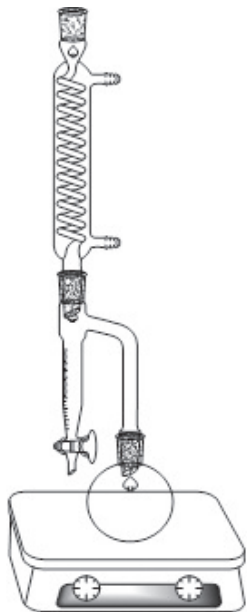


Рис. 1.2. Установка для получения дибутилфталата

### **Методика работы**

В пробирке прибора растворяют при нагревании до 60 °С поливиниловый спирт в дистиллированной воде. Затем отдельно растворяют в метилметакрилате перекись бензоила и после ее полного растворения вводят дибутилфталат. Приготовленный раствор при непрерывном перемешивании (1200–1500 об/мин) загружают в пробирку с охлажденным до комнатной температуры водным раствором поливинилового спирта. Затем пускают воду в холодильник и содержимое колбы нагревают 3–4 ч на водяной бане при 80 °С. Об окончании процесса полимеризации можно судить по опусканию порошка полиметилметакрилата на дно колбы вследствие увеличения удельного веса полимера.

Готовый продукт извлекают из реакционного сосуда, отфильтровывают на воронке Бюхнера, промывают теплой водой, досу-

шивают безводным сульфатом натрия и перегоняют в вакууме, собирая фракцию 206°/10 мм рт. ст. или 182°/5 мм рт. ст.

В присутствии бензолсульфокислоты в качестве катализатора получают ди-*n*-октилсебацат:  $T_{пл} = 55\text{ °C}$ ;  $T_{кип} = 248/4\text{ мм рт. ст.}$ ; растворимость в воде 0,025 %.

Диоктилсебацат — один из лучших пластификаторов, обеспечивающих композиции морозоустойчивость.

### **1.5.2. Получение пластифицированного полиметилметакрилата**

**Реактивы:** метилметакрилат — 30 г; перекись бензоила — 0,3 г; дибутилфталат (5 % от массы метилметакрилата) — 1,5 г; вода дистиллированная — 180 г; поливиниловый спирт — 1 г.

**Приборы и посуда:** прибор для гранульной полимеризации, колба емкостью 100 мл, воронка Бюхнера, сито № 30.

шивают. Выход полимера определяют в процентах от суммы взятых для полимеризации мономера и дибутилфталата.

**Примечание.** Для получения окрашенного продукта краситель (судановый красный, судановый оранжевый или др.) предварительно растворяют в мономере, а затем полимеризуют указанным выше методом.

***Содержание отчета:***

1. Написать схемы всех элементарных стадий процесса полимеризации метилметакрилата.
2. Объяснить роль пластификатора в переработке пластмасс.

## КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. В чем основные отличия радикальной полимеризации от ионной? Какие процессы полимеризации называют ионно-координационными?

2. Чем отличаются цепные радикальные реакции низкомолекулярной химии от цепных радикальных реакций высокомолекулярной химии?

3. Назовите основные типы мономеров, способных полимеризоваться по радикальному механизму; по катионному и анионному механизмам.

4. В каких формах могут существовать активные центры при ионной полимеризации и какова роль природы растворителя?

5. Какова роль передатчика цепи при радикальной полимеризации? Когда используется механизм передачи цепи?

6. Напишите возможные варианты роста цепи при полимеризации стирола по радикальному механизму.

7. Напишите возможные варианты обрыва цепи при радикальной полимеризации стирола.

8. Когда при радикальной полимеризации применяют стопперы?

9. Назовите основные способы инициирования радикальной полимеризации и наиболее распространенные инициаторы, приведите схемы их распада.

10. Объясните, как влияют концентрации мономера и инициатора и температура на скорость радикальной полимеризации.

11. Укажите, в каких случаях зависимость скорости радикальной полимеризации от концентрации инициатора имеет первый, половинный и нулевой порядок.

12. Назовите основные энергетические характеристики радикальной полимеризации и оцените их вклад в энергетический баланс реакции полимеризации.

13. Объясните, как влияют концентрации мономера и инициатора и температура на скорость полимеризации и молекулярную массу полимера.

14. Какова роль в радикальной полимеризации ингибиторов, замедлителей и регуляторов?

15. Как влияют на молекулярно-массовое распределение степень завершенности реакции и передача цепи на регулятор роста, растворитель и полимер?

16. Как связаны между собой степень полимеризации, константа передачи цепи, концентрации мономера и агента передачи цепи?

17. Расскажите об особенностях радикальной полимеризации при глубоких степенях превращения. Что такое гель-эффект?

18. Каковы достоинства и недостатки основных способов проведения полимеризации?

19. Что называется абсолютным и относительным показателем преломления вещества?

20. Какова связь между абсолютным и относительным показателем преломления?

21. Когда наступает явление полного внутреннего отражения?

22. Что называется предельным углом полного внутреннего отражения?

23. На чем основан метод рефрактометрии?

24. Каковы устройство и принцип действия рефрактометра ИРФ-454? Где применяется рефрактометр?

## ГЛАВА 2

# СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

### ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Под сополимеризацией подразумевается совместная полимеризация двух или более мономеров. Сополимеризация является наиболее доступным и эффективным способом модификации свойств и, тем самым, расширения номенклатуры полимерных материалов. Из более чем 100 млн т синтетических полимеров, выпускаемых ежегодно в мире, около  $\frac{1}{3}$  составляют сополимеры. Существуют три механизма влияния сомономерных звеньев на свойства сополимера:

1. Подавление кристаллизации полимера. В этом случае используются небольшие количества сомономера — до 10 %. Такой прием часто применяется при получении полимерных материалов из олефинов.

2. Увеличение энергии когезии цепей, т. е. увеличение межмакромолекулярного взаимодействия за счет введения полярного сомономера. При этом одновременно уменьшается гибкость цепей.

3. Внутримолекулярная пластификация, т. е. уменьшение межмакромолекулярного взаимодействия за счет введения неполярного объемного сомономера, «раздвигающего» цепи.

Первый и третий механизмы увеличивают пластичность полимерного материала, улучшают его перерабатываемость. Второй — приводит к увеличению температуры размягчения полимера (теплостойкость) и возрастанию прочности. Очень часто путем

сополимеризации можно кардинально изменить растворимость полимера. Так, известно, что резиновый клей является раствором каучука в бензине или другом углеводороде. В то же время резиновые шланги используют в автомобилях для подачи бензина без видимых последствий для них. В последнем случае применяется не просто каучук — полимер диена, а его сополимер с акрилонитрилом — одним из наиболее полярных мономеров. В результате каучук, содержащий 15–20 % полярных звеньев в цепи, перестает растворяться и набухать в бензине, сохраняя при этом свое наиболее ценное свойство — эластичность.

**Количественная теория сополимеризации.** Около 90 % сополимеров, получаемых в промышленности, являются двухкомпонентными. Данная сополимеризация называется двухкомпонентной, или бинарной. Трехкомпонентные сополимеры распространены меньше, но очень важны в практическом отношении, соответствующая сополимеризация называется терполимеризацией, а сополимеры — терполимерами.

Количественные соотношения, описывающие состав и строение сополимера, являются общими для радикальной и ионной сополимеризации, т. е. могут быть получены безотносительно к природе активных центров на концах растущих цепей. Существует две наиболее общие модели сополимеризации, условно называемые моделями концевой и предконцевой звена. Считается, что первая модель применима к сополимеризации 80–90 % реальных систем. Эта модель, называемая моделью Майо — Льюиса, исходит из того, что реакционная способность активного центра на конце растущей цепи определяется лишь природой концевой звена. Исходя из этого постулата, необходимо рассматривать четыре элементарные реакции роста цепи с участием двух мономеров  $M_1$  и  $M_2$  и двух типов растущих цепей  $\sim m_1^*$  и  $\sim m_2^*$ , отличающихся природой концевой звена (значок «\*» может означать радикал, катион или анион):

- 1)  $\sim m_1^* + M_1 \rightarrow \sim m_1 m_1^*$ ;
- 2)  $\sim m_1^* + M_2 \rightarrow \sim m_1 m_2^*$ ;
- 3)  $\sim m_2^* + M_2 \rightarrow \sim m_2 m_2^*$ ;
- 4)  $\sim m_2^* + M_1 \rightarrow \sim m_2 m_1^*$ .

Уравнение, связывающее состав сополимера с составом мономерной смеси, может быть получено двумя методами — кинетическим и статистическим. В первом предполагается установление стационарного состояния, выражаемого условием равенства скоростей перекрестного роста:

$$k_{12}[m_1^*] \cdot [M_2] = k_{21}[m_2^*] \cdot [M_1]. \quad (2.1)$$

Состав сополимера определяется отношением скоростей исчерпания мономеров:

$$\begin{aligned} d[M_1]d[M_2] = \{k_{11}[m_1^*][M_1] + k_{21}[m_2^*][M_1]\} / \\ / k_{22}[m_2^*][M_2] + k_{12}[m_1^*][M_2]. \end{aligned} \quad (2.2)$$

Для того чтобы избавиться от активных центров, используем уравнение (2.1):

$$[m_1^*] = (k_{21}[m_2^*][M_1] / k_{12}[M_2]). \quad (2.3)$$

Подставив (2.3) в (2.2) и умножив числитель и знаменатель полученного выражения на произведение  $k_{12} \cdot k_{21}$ , окончательно получаем:

$$d[M_1] / d[M_2] = [M_1] / [M_2] \cdot \{r_1[M_1] + [M_2]\} / \{r_2[M_2] + [M_1]\}, \quad (2.4)$$

где  $r_1 = k_{11} / k_{12}$ ,  $r_2 = k_{22} / k_{21}$  — ключевые константы теории сополимеризации, называемые относительными активностями мономеров. Они показывают, во сколько раз скорость взаимодействия активного центра растущей цепи со «своим» мономером больше по сравнению с «чужим». Другими словами, они характеризуют избирательность реакции роста при сополимеризации. Абсолютные концентрации мономеров в уравнении (2.4) могут быть заменены на относительные, т. е. мольные доли:

$$F_1/F_2 = f_1 / f_2 \cdot \{(r_1 f_1 + f_2)(r_2 f_2 + f_1)\}, \quad (2.5)$$

где  $F_1$  и  $F_2$  — мольные доли мономеров  $M_1$  и  $M_2$  в сополимере;  $f_2, f_1$  — в мономерной смеси.

Уравнения (2.4) и (2.5) описывают текущий состав сополимера, т. е. сополимера, образуемого в данный момент сополимеризации. Это уравнение обычно используют на начальном этапе сополиме-

ризации для определения  $r_1$ ,  $r_2$ . В этом случае сополимеризацию проводят до 5–7 %-ного превращения, поэтому изменением относительных концентраций мономеров можно пренебречь. Тогда отношение  $[M_1] / [M_2]$  или  $f_1 / f_2$  принимается равным исходному, т. е. задаваемому, а текущий состав сополимера принимается равным составу всего сополимера, образованного на начальной стадии сополимеризации, так называемому валовому составу, т. е.:

$$d[M_1] / d[M_2] = \Delta[M_1] / \Delta[M_2] = [m_1] / [m_2], \quad (2.6)$$

где  $[m_1]$  и  $[m_2]$  — концентрации звеньев  $M_1$  и  $M_2$  в сополимере, образованном на начальной стадии сополимеризации.

При определении констант сополимеризации используют методы, разработанные Майо и Льюисом, Файнманом и Россом и др. В основном все методы исходят из уравнения Майо и Льюиса в его дифференциальной (уравнение (2.4)) или интегральной форме.

При определении значений относительных активностей мономеров уравнение (2.5) обычно записывается в виде явной зависимости  $r_1$  или  $r_2$ , например:

$$r_2 = \{([f_1] / [f_2])^2 \cdot (F_1 / F_2) r_1 + (F_2 / F_1 - 1) \cdot [f_1] / [f_2]\}. \quad (2.7)$$

Согласно методу пересечений Майо — Льюиса строится ряд прямых в координатах  $r_2$  —  $r_1$ . При этом каждой паре значений  $f_1$ ,  $f_2$  —  $F_1$ ,  $F_2$  отвечает одна прямая. Область их пересечения включает точку, которая соответствует истинным значениям  $r_1$  и  $r_2$ , размер области характеризует ошибку определения.

По методу Файнмана — Росса данные по составу представляются в виде прямой в координатах:

$$[(F_2 / F_1 - 1) \cdot ([f_1] / [f_2])] - [([f_1] / [f_2])^2 \cdot (F_1 / F_2)]. \quad (2.8)$$

Отрезок, отсекаемый по оси ординат, дает  $r_2$ , угловой коэффициент прямой —  $r_1$ .

Графическую зависимость «состав сополимера — состав мономерной смеси» принято называть кривой состава сополимера. Обычно она строится по данным сополимеризации до малых



конверсий (5–7 %). Ниже приведено уравнение кривой состава, которое легко может быть получено из уравнения состава:

$$F_1 = (r_1 f_1^2 + f_1 f_2) / (r_1 f_1^2 + 2f_1 f_2 + r_2 f_2^2). \quad (2.9)$$

Вид кривых состава, которые приведены на рис. 2.1, закономерно связан со значениями  $r_1$  и  $r_2$  и в определенной степени характеризует микроструктуру сополимера.

Кривая 1 относится к идеальной азеотропной сополимеризации, при которой состав образующегося сополимера равен составу мономерной смеси, а распределение мономерных звеньев в цепи сополимера определяется законом случая, при этом  $r_1 = r_2 = 1$ .

К идеальной относят также сополимеризацию, когда  $r_1, r_2 = 1$ , но при  $r_1 > 1, r_2 < 1$  или  $r_1 < 1, r_2 > 1$ . В данной сополимеризации (кривые типа 2, 4) распределение мономерных звеньев в цепи сополимера также является случайным.

Кривые состава типа 3, 7 и в меньшей степени 6, а также 2 и 4 при  $r_1, r_2 < 1$  характерны для сополимеризации, в результате которой образуются так называемые статистические сополимеры. В данном случае распределение звеньев в цепи также не является строго регламентированным, но определенные тенденции, например, чередование звеньев, могут быть выражены достаточно ярко. В целом

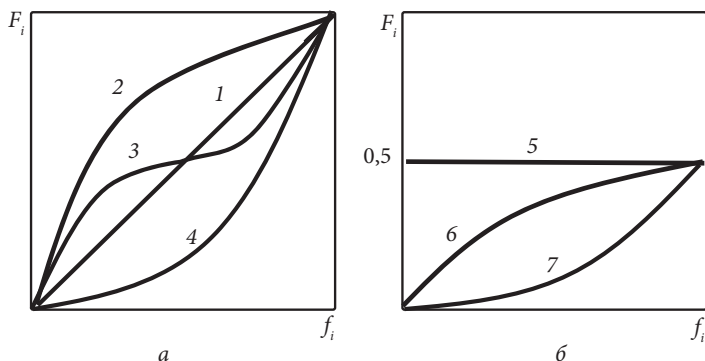


Рис. 2.1. Основные типы (а, б) кривых состава сополимеров:

$F_i, f_i$  — мольные доли мономера  $M_i$  в сополимере ( $F_i$ ) и мономерной смеси ( $f_i$ ); 1 —  $r_1 = 1, r_2 = 1$ ; 2 —  $r_1 > 1, r_2 < 1$ ; 3 —  $r_1 < 1, r_2 < 1$ ; 4 —  $r_1 < 1, r_2 > 1$ ; 5 —  $r_1 = 0, r_2 = 0$ ; 6 —  $r_1 = 0, r_2 < 1$ ; 7 —  $r_1 = 0, r_2 > 1$

распределение звеньев случайных и статистических сополимеров хотя и является хаотическим, но отличается заметно.

Преимущественное чередование звеньев характерно для сополимеризации с S-образными кривыми состава 3 с азеотропной точкой, в которой состав сополимера равен составу мономерной смеси. В этом случае  $r_1 < 1$ ,  $r_2 < 1$ . Предельным случаем является регулярное чередование звеньев, когда  $r_1 = 1$ ,  $r_2 = 1$ , а кривая состава 5 является прямой линией, параллельной оси абсцисс, делящей ось ординат пополам, что отвечает единственно возможному составу сополимера 1 : 1. S-образные кривые состава, а также кривая 5 характерны для радикальной сополимеризации и обусловлены проявлением полярного фактора реакционной способности и донорно-акцепторным взаимодействием.

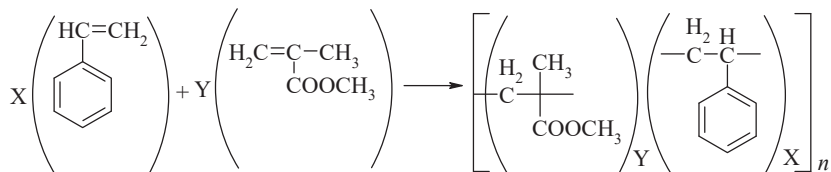
Кривые 6 и 7 относятся к сополимеризации мономеров, из которых один не способен к гомополимеризации вследствие стерических причин. К таким мономерам относятся 1,2-дизамещенные этилена, в частности малеиновый ангидрид.

При сополимеризации практически всегда  $r_1$  или  $r_2 \leq 1$  и почти никогда  $r_1 > 1$ ,  $r_2 > 1$ . Последнее означало бы образование длинных блоков последовательностей звеньев  $M_1$  и  $M_2$ , а случай  $r_1 \gg 1$ ,  $r_2 \gg 1$  означал бы раздельную гомополимеризацию мономеров. Известно лишь несколько подобных исключений, природа которых не всегда понятна.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### *Работа 2.1. Радикальная сополимеризация стирола и метилметакрилата*

Сополимеризация стирола и метилметакрилата протекает по схеме:



**Цель работы:** провести радикальную сополимеризацию стирола и метилметакрилата.

**Реактивы:** стирол, метилметакрилат, перекись бензоила (бензоилпероксид).

**Приборы и посуда:** пробирки.

**Порядок работы:**

1. Проведение процесса сополимеризации.
2. Выделение образцов полученного сополимера.

**Методика работы**

*Мономеры, свойства и подготовка их к сополимеризации*

**Стирол:** мол. масса — 104,14; плотность — 0,906; температура кипения — 145,2 °C; показатель преломления,  $n^D = 1,5469$ . Бесцветная прозрачная жидкость с приятным сладковатым запахом. При хранении без ингибитора полимеризуется. Легко воспламеняется; пределы взрываемости в воздухе 1,1–6,1 мол.%, обладает общим токсическим действием. Пары стирола действуют на слизистые оболочки глаз и носа, жидкий стирол раздражает кожу.

В качестве примесей в стироле присутствуют этилбензол, следы воды, альдегидов, ингибиторы, при длительном хранении перекиси и полимер. Для очистки от альдегидов стирол несколько раз промывают 5 %-ным раствором гидросульфита натрия ( $\text{NaHSO}_3$ ), для очистки от ингибиторов — несколько раз (4–5) 10 %-ным раствором гидроксида калия или натрия (на 4 части стирола применяют 1 часть растворов). Затем мономер промывают дистиллированной водой до нейтральной реакции по фенолфталеину и сушат безводными сульфатами кальция или магния, или хлористым кальцием.

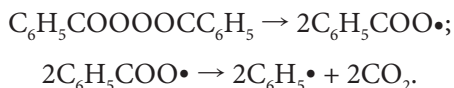
**Метилметакрилат:** мол. масса — 100,12; плотность — 0,936; температура кипения — 100,0 °C; показатель преломления  $n^D = 1,4150$ . Бесцветная прозрачная жидкость с резким характерным запахом. При хранении без ингибитора полимеризуется.

С воздухом образует взрывоопасные смеси при содержании метилметакрилата в воздухе 4,9–12,5 мол.%. Температура воспламенения 10 °C. Оказывает наркотическое и общее токсическое действие. Раздражает слизистые оболочки верхних дыхательных путей и глаз.

В качестве примесей может содержать акриловую и метакриловые кислоты, воду, ингибитор — гидрохинон. Для очистки от кислот и гидрохинона метилметакрилат 2–3 раза промывают 5 %-ным раствором бикарбоната натрия (на 4 объема мономера применяют 1 объем соды), затем дистиллированной водой до нейтральной реакции. Промытый ММК сушат безводным сульфатом натрия, затем окончательно — цеолитом марки № А. Подготовленный мономер не следует хранить без ингибитора более 2–3 дней.

*Инициатор* — перекись бензоила (бензоилпероксид): мол. масса — 242,23; температура плавления 106–108 °С (разлагается со взрывом). Сухая 98 %-ная перекись бензоила взрывается при трении и ударах. Горюча, бурно разлагается при температуре плавления. При работе с перекисью бензоила необходимо строго соблюдать меры предосторожности: взвешивание, очистку, сушку следует проводить в отдалении от нагревательных приборов, избегая трения и ударов. При работе брать не более 2 г перекиси. Перекись хранится в темноте и вдали от нагревательных приборов.

При нагревании в растворах перекись бензоила разлагается на два бензоатных радикала, которые в дальнейшем могут распадаться с образованием фенильного радикала и выделением диоксида углерода:



Оба радикала инициируют процесс полимеризации.

#### ***Проведение процесса сополимеризации***

Процесс осуществляют в массе мономеров, используя в качестве инициатора бензоилпероксид в количестве 0,02 масс.%. Суммарное количество мономеров в каждой проводимой реакции составляет 5,0 г, а их дозировки рассчитаны для получения мольных соотношений 1 : 2; 1 : 1; 2 : 1 и 4 : 1 (табл. 2.1).

Сополимеризацию проводят в пробирках, пронумерованных в соответствии с номером проводимых опытов.

В каждую пробирку помещают навеску бензоилпероксида (0,01 г), взвешенную на аналитических весах с точностью до 0,001 г. Мономеры дозируют в пробирки с точностью до 0,01 мл с помощью

бюреток или пипеток. Содержимое пробирок закрывают пробками и встряхивают до полного растворения инициатора. Затем пробирки помещают в водяную баню, в которой поддерживают температуру около 90–95 °С. Полимеризацию ведут до тех пор, пока реакционная смесь не приобретет консистенцию сиропа (1–2 ч).

Таблица 2.1

**Исходные данные для проведения сополимеризации**

| № опыта | $[M_1]/[M_2]$ | Количество стирола |       |      | Количество метилметакрилата |       |      |
|---------|---------------|--------------------|-------|------|-----------------------------|-------|------|
|         |               | моль               | г     | мл   | моль                        | г     | мл   |
| 1       | 0,50          | 0,0329             | 3,422 | 3,76 | 0,0657                      | 6,578 | 7,03 |
| 2       | 1,0           | 0,0490             | 5,099 | 5,61 | 0,0490                      | 4,901 | 5,24 |
| 3       | 2,0           | 0,0649             | 6,752 | 7,43 | 0,0325                      | 3,248 | 3,47 |
| 4       | 4,0           | 0,0775             | 8,062 | 8,87 | 0,0194                      | 1,938 | 2,07 |

**Выделение сополимеров**

Каждую пробирку с полимеризатом охлаждают под струей воды до комнатной температуры, после чего в каждую пробирку вливают по 20 мл толуола. Перемешав содержимое пробирки стеклянной палочкой, сливают раствор в химический стакан.

Для высаживания полимера в стакан понемногу вливают бутиловый спирт, постоянно перемешивая жидкость палочкой (всего расходуется 15–20 мл спирта). Полимер выпадает из раствора в виде хлопьев, которые слипаются вскоре в один комок. Нет необходимости высаживать весь полимер полностью, так как анализируется не его количество, а его состав.

Выделенный полимер переносят в другой стакан, вливают еще 3–5 мл бутилового спирта и палочкой полимер перемешивают для лучшего удаления незаполимеризовавшихся мономеров. Далее полимер промывается дистиллированной водой, формируется в виде пластины и помещается на бумажный фильтр для сушки. Предварительно на фильтре пишется фамилия студента, дата выполнения работы, номер работы и номер опыта.

Полимеры на фильтрах помещают в вакуумный сушильный шкаф, где при температуре около 80 °С происходит их полная дега-

зация и сушка. Состав полученных сополимеров определяют путем их химического анализа на содержание сложноэфирных групп.

### ***Содержание отчета***

Написать химизм и механизм реакций инициирования, роста цепи сополимера и обрыва цепи (реакциями показать все возможные варианты обрыва).

### ***Работа 2.2. Анализ сополимера стирола и метилметакрилата. Определение констант скорости роста цепи сополимера стирола и метилметакрилата***

**Цель работы:** экспериментально определить константы скорости роста цепи (константы сополимеризации) при радикальной сополимеризации стирола и метилметакрилата. Работа является продолжением лабораторной работы 2.1.

При совместной полимеризации двух мономеров, как правило, их активность оказывается неодинаковой, в результате чего состав смеси мономеров по ходу процесса меняется и соответственно меняется состав образующихся макромолекул (дифференциальный состав сополимера). Уравнение дифференциального состава имеет вид:

$$m_1 / m_2 = [M_1] / [M_2] \cdot \{r_1[M_1] + [M_2]\} / \{r_2[M_2] + [M_1]\}, \quad (2.10)$$

где  $m_1 / m_2$  — соотношение звеньев мономеров в образующихся макромолекулах (состав сополимера);  $[M_1]$  и  $[M_2]$  — концентрации мономеров в зоне реакции в данный момент времени;  $r_1, r_2$  — константы сополимеризации.

По уравнению Майо — Льюиса (2.10) на основании известных значений констант сополимеризации  $r_1, r_2$  и по составу исходной мономерной смеси рассчитывают мольный состав сополимера.

Уравнение Майо — Льюиса может быть использовано для описания сополимеризации большего числа мономерных систем. Однако существенным ограничением применения этого уравнения являются образование низкомолекулярных сополимеров ( $M_n \ll \ll 10^4$ ), влияние на состав сополимера предконцевого звена и более удаленных от конца цепи звеньев у макрорадикала, обратимость процесса сополимеризации и др.

По методу Майо — Льюиса для определения констант сополимеризации используют уравнение (2.10), решая его относительно  $r_2$ :

$$r_2 = \frac{M_1}{M_2} \left[ \frac{m_1}{m_2} \left( 1 + \frac{M_1}{M_2} r_1 \right) - 1 \right]. \quad (2.11)$$

При определении констант сополимеризации по методу Файнмана — Росса уравнение состава сополимера (2.10) преобразуют к виду

$$\frac{F}{f} (f - 1) = r_1 \frac{F_2}{f} - r_2, \quad (2.12)$$

где  $F = [M_1] / [M_2]$  и  $f = m_1 / m_2$ .

Оба метода (Майо — Льюиса и Файнмана — Росса) позволяют рассчитать константы сополимеризации  $r_1$  и  $r_2$ , если определить состав сополимера в данный момент времени. Для определения состава сополимера можно воспользоваться объемным анализом по содержанию сложноэфирных групп, хроматографией или полярографией. В данной лабораторной работе воспользуемся объемным анализом.

Абсолютные концентрации мономеров в уравнении (2.10) могут быть заменены на относительные, т. е. мольные доли:

$$\frac{F_1}{F_2} = \frac{f_1 \cdot r_1 \cdot f_1 + f_2}{f_2 \cdot r_2 \cdot f_2 + f_1}, \quad (2.13)$$

где  $F_1$  и  $F_2$  — мольные доли мономеров  $M_1$  и  $M_2$  в сополимере;  $f_1, f_2$  — в мономерной смеси;  $r_1, r_2$  — константы сополимеризации.

При степенях превращения до 10 % концентрации мономеров можно считать равными исходным, а состав образующихся макромолекул — равным интегральному (среднему) составу сополимера. Это позволяет на основе уравнения (2.13) экспериментально определять константы сополимеризации, в частности, простым и удобным методом Файнмана — Росса.

Введем обозначения:  $F = [M_1] / [M_2]$  — исходное мольное соотношение мономеров;  $f = m_1 / m_2$  — состав полученного сополимера.

После подстановки этих величин в уравнение (2.10) и его преобразования получаем уравнение вида

$$\frac{F}{f(f-1)} = \frac{r_1 F^2}{f} - r_2 \quad (2.14)$$

или  $y = r_1 x - r_2$ , где

$$y = \frac{F}{f}(f-1); \quad x = \frac{F^2}{f}.$$

Зная в каждом опыте  $[M_1]$  и  $[M_2]$ , а также  $[m_1]$  и  $[m_2]$ , можно для каждого соотношения рассчитать  $F$  и  $f$ ,  $x$  и  $y$ . Ряд точек, полученных из серии опытов при разных соотношениях исходных мономеров, определяют прямую в координатах  $x$  и  $y$ . Отрезок, отсекаемый прямой линией на оси  $y$ , равен  $r_2$ ; тангенс угла наклона равен  $r_1$ . Разброс точек около прямой — мера ошибок при определении  $r_1$  и  $r_2$ .

Экспериментально определить состав сополимера довольно трудно (это возможно тогда, когда в сополимере есть экспериментально определяемые функциональные группы), поэтому Алфрей и Прайс предложили полуэмпирический подход к определению констант сополимеризации различных мономеров. В этом подходе реакционная способность мономеров по отношению к радикалам характеризуется двумя параметрами: резонансной стабилизацией и полярным фактором. Константа скорости роста типа 12, т. е. присоединения мономера  $M_2$  к радикалу  $M_1'$ , записывается в следующем виде:

$$k_{12} = P_1 Q_2 \exp\{-e_1 e_2\}, \quad (2.15)$$

где  $P_1$  — фактор, учитывающий резонансную стабилизацию радикала  $M_1'$ ;  $Q_2$  — фактор, характеризующий резонансную стабилизацию мономера  $M_2$ ;  $e_1$  и  $e_2$  — полярные факторы мономеров  $M_1$  и  $M_2$ , а также соответствующих им радикалов роста. Аналогично для реакции типа 11 можно записать, что

$$k_{11} = P_1 Q_1 \exp\{-e_1 e_1\}. \quad (2.16)$$



Поскольку

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}},$$

то

$$r_1 = \frac{P_1 Q_1 \exp\{-e_1 e_1\}}{P_1 Q_2 \exp\{-e_1 e_2\}} = \frac{Q_1}{Q_2} \exp\{-e_1 (e_1 - e_2)\}; \quad (2.17)$$

тогда

$$r_2 = \frac{Q_2}{Q_1} \exp\{-e_2 (e_2 - e_1)\}. \quad (2.18)$$

Q-параметрами охарактеризовано большинство мономеров при использовании в качестве стандартного мономера стирола. Выбор стирола стандартным мономером обусловлен тем, что он сополимеризуется с большинством мономеров. Ряд мономеров сополимеризовали со стиролом и определяли константы сополимеризации  $r_1$  и  $r_2$  для этих мономеров ( $M_1$ ) и для стирола ( $M_2$ ). Затем, положив для стандартного мономера стирола  $Q_2 = 1$ , а  $e_2 = -0,8$ , определяли Q- $e$ -параметры мономеров  $M_1$ , используя уравнения (2.17) и (2.18), а также экспериментальные значения  $r_1$  и  $r_2$  (Q- $e$ -параметры ряда мономеров приведены в табл. 2.2).

Однажды охарактеризовав Q- $e$ -параметрами различные мономеры, величины  $r_1$  и  $r_2$  для любой пары из этих мономеров можно рассчитать по уравнениям (2.17) и (2.18) без предварительного сополимеризационного эксперимента. Согласно Q- $e$ -схеме мономеры с резко отличными параметрами Q не сополимеризуются; мономеры с резко отличными параметрами  $e$  характеризуются тенденцией к чередующейся сополимеризации, и сополимеризация мономеров с близкими Q-параметрами и почти идентичными  $e$ -параметрами приводит к азеотропным случаям.

#### **Порядок работы:**

1. Анализ сополимера на содержание сложноэфирных групп.
2. Экспериментальное определение констант.

Таблица 2.2

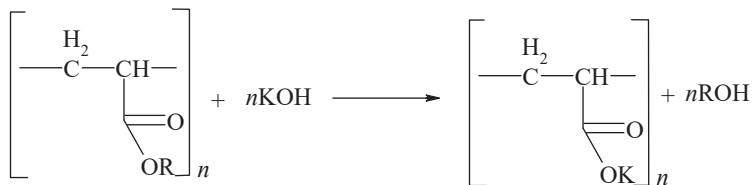
Q-е-параметры мономеров

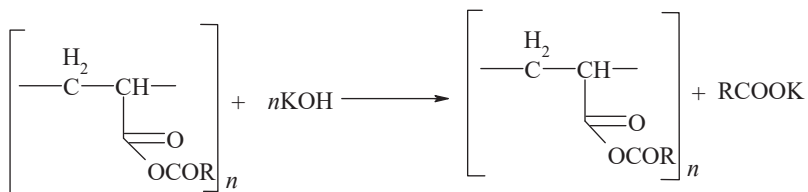
| Мономер               | Q     | e     | Мономер           | Q     | e     |
|-----------------------|-------|-------|-------------------|-------|-------|
| Акриловая кислота     | 1,15  | 0,77  | Метилакрилат      | 0,42  | 0,60  |
| Акрilonитрил          | 0,60  | 1,20  | Метилметакрилат   | 0,74  | 0,40  |
| Бутадиен              | 2,39  | -1,05 | n-Нитростирол     | 1,63  | 0,39  |
| n-Бутилакрилат        | 0,50  | 1,06  | Пропилен          | 0,002 | -0,78 |
| n-Бутилвиниловый эфир | 0,087 | -1,21 | Стирол (стандарт) | 1,0   | -0,80 |
| п-Хлорстирол          | 1,03  | -0,33 | Тетрафторэтилен   | 0,049 | 1,22  |
| Хлортрифторэтилен     | 0,02  | 1,48  | Трихлорэтилен     | 0,019 | 1,86  |
| Этилакрилат           | 0,52  | 0,22  | Винилацетат       | 0,026 | -6,22 |
| Этилен                | 0,015 | -0,20 | Винилхлорид       | 0,044 | 0,20  |
| 5-Этил-2-винилпиридин | 1,37  | -0,74 | Винилиденхлорид   | 0,22  | 0,36  |
| Изобутилен            | 0,033 | -0,96 | Винилизоцианат    | 0,16  | -0,70 |
| Малеиновый ангидрид   | 0,23  | 2,25  | 2-Винилпиридин    | 1,30  | -0,50 |
| Метакрилонитрил       | 1,12  | 0,81  |                   |       |       |

### Методика работы

Состав сополимера рассчитывают на основании аналитических данных о содержании сложноэфирных групп.

Анализ основан на омылении сложноэфирных групп метил-метакрилатных звеньев сополимера в присутствии щелочи. При омылении сополимеров, содержащих сложноэфирную группу в боковой цепи, образуется соль полимерной кислоты и спирт или полимерный спирт и соль кислоты:





Навеску измельченного сополимера (около 1 г), взвешенную с точностью до 0,001 г, помещают в плоскодонную колбу емкостью 100 мл, наливают в колбу 15 мл ацетона и при слабом нагревании растворяют навеску сополимера. Затем туда же заливают точно (из бюретки) 25 мл 0,5 н спиртового раствора КОН и присоединяют обратный холодильник, открытый конец которого связан с атмосферой через хлоркальциевую трубку. Содержимое колбы кипятят 4 ч на водяной бане и после охлаждения оттитровывают непрореагировавший КОН 0,5 н водным раствором НСl в присутствии фенолфталеина. Параллельно проводят контрольный опыт (с тем же объемом раствора КОН, но без сополимера).

Число омыления  $W$ , представляющее собой количество КОН (мг), израсходованного на омыление сложноэфирных групп в 1 г сополимера, рассчитывают по формуле

$$W = \frac{28(V_0 - V)}{c}, \quad (2.19)$$

где  $V_0$  и  $V$  — объемы 0,5 н раствора НСl, пошедшие на титрование соответственно в контрольном и рабочем опытах;  $c$  — навеска сополимера, г; 28 — количество КОН в 1 мл 0,5 н спиртового раствора КОН, мг.

Так как на омыление одной сложноэфирной группы расходуется одна молекула щелочи, количество израсходованного КОН (моль) соответствует количеству звеньев метилметакрилата (моль) в 1 г сополимера, следовательно:

$$m_2 = \frac{W}{56 \cdot 1000}. \quad (2.20)$$

Количество стирольных звеньев (моль) в 1 г полимера рассчитывают по разности

$$m_1 = \frac{1 - 100,1 \cdot m_2}{104,1}, \quad (2.21)$$

где 56, 100,1 и 104,1 — молекулярные массы КОН, метилметакрилата и стирола соответственно.

Состав полученного сополимера равен  $f = m_1/m_2$ . Результаты анализа сополимера сводят в табл. 2.3.

Таблица 2.3

Форма записи результатов

| № опыта | Навеска сополимера, г | Число омыления, мг | Количество звеньев стирола, $m_1$ , моль | Количество звеньев метилметакрилата, $m_2$ , моль |
|---------|-----------------------|--------------------|--|---|
| 1       |                       |                    |  |   |
| 2       |                       |                    |  |   |

Рассчитанные на основе анализа сополимера величины (табл. 2.3), необходимые для дальнейшего расчета констант сополимеризации, сводятся в табл. 2.4.

Для графического определения констант сополимеризации необходимо построить зависимость в координатах  $X — Y$  (обе оси начинать от нуля). Константа  $r_2$  соответствует величине отрезка, отсекаемого прямой на оси  $Y$ , а константа  $r_1$  равна тангенсу угла наклона прямой к оси  $X$ .

Таблица 2.4

Расчет констант сополимеризации  
по методу Файнмана и Росса

| № опыта | Состав исходной смеси, моль |         | $F, [M_1]/[M_2]$ | Состав сополимеров, моль |       | $f = m_1/m_2$ | $X = F^2/f$ | $F/f$ | $f - 1$ | $Y = F/f(f - 1)$ |
|---------|-----------------------------|---------|------------------|--------------------------|-------|---------------|-------------|-------|---------|------------------|
|         | $[M_1]$                     | $[M_2]$ |                  | $m_1$                    | $m_2$ |               |             |       |         |                  |
|         |                             |         |                  |                          |       |               |             |       |         |                  |

Примечание. Данные по составу исходной смеси взять из работы 2.1.

Результаты опытов и расчетов, необходимых для построения графической зависимости, приведены в табл. 2.5.

Таблица 2.5

Результаты расчета констант сополимеризации по методу Файнмана и Росса

| № опы-та | Состав исходной смеси, моль |         | $F, [M_1]/[M_2]$ | Состав со-полимеров, моль |       | $f = m_1/m_2$ | $X = F^2/f$ | $F/f$ | $F^2$ | $Y = F/f(-1)$ |
|----------|-----------------------------|---------|------------------|---------------------------|-------|---------------|-------------|-------|-------|---------------|
|          | $[M_1]$                     | $[M_2]$ |                  | $m_1$                     | $m_2$ |               |             |       |       |               |
| 1        | 4,96                        | 0,537   | 9,24             | 0,512                     | 0,482 | 1,06          | 80,54       | 8,72  | 85,38 | 0,52          |
| 2        | 4,33                        | 1,26    | 3,43             | 0,315                     | 0,685 | 0,46          | 25,56       | 7,46  | 11,76 | -4,03         |
| 3        | 3,98                        | 1,68    | 2,37             | 0,257                     | 0,743 | 0,34          | 16,53       | 6,97  | 5,62  | -4,60         |
| 4        | 3,52                        | 2,19    | 1,61             | 0,186                     | 0,814 | 0,23          | 11,26       | 7,0   | 2,59  | -5,39         |
| 5        | 2,9                         | 2,9     | 1,0              | 0,133                     | 0,867 | 0,15          | 6,67        | 6,67  | 1,0   | -5,67         |
| 6        | 2,03                        | 3,93    | 0,52             | 0,08                      | 0,92  | 0,09          | 3,0         | 5,78  | 0,27  | -5,26         |

### Пример расчета

Строим графическую зависимость в координатах  $X — Y$  (рис. 2.2).

На оси ординат отсекается величина, равная  $r_2$ , а тангенс  $\alpha = r_1$ .

Полученные значения  $r_2 = 6$ ,  $r_1 = 0,08$ .

### Содержание отчета:

1. Написать реакции омыления сополимера.

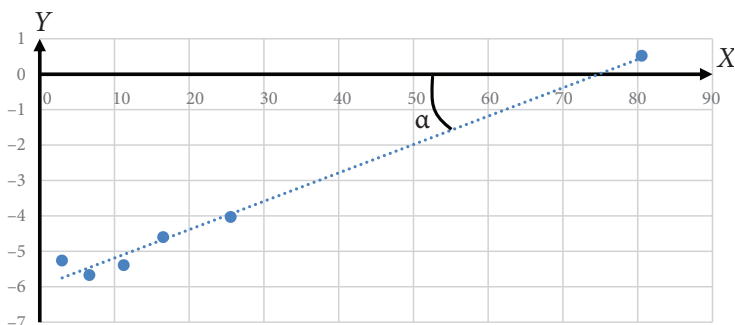


Рис. 2.2. Графический способ определения констант сополимеризации по методу Файнмана и Росса

2. Описать ход работы и анализа, привести полученные результаты.
3. Рассчитать константы сополимеризации.

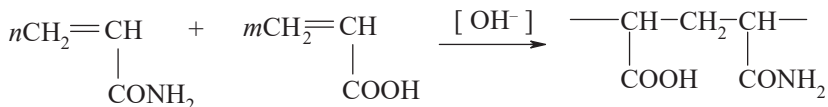
### **Работа 2.3. Получение сополимера акриламида с акриловой кислотой в водной среде**

**Цель работы:** провести сополимеризацию акриламида с акриловой кислотой.

#### **Порядок работы:**

1. Проведение сополимеризации акриламида с акриловой кислотой в растворителе.
2. Определение вязкости полученного полимера.

#### **Методика работы**



В реакционной колбе в 80 мл дистиллированной воды растворяют персульфат и тиосульфат калия. Затем заливают мономеры и нагревают с обратным холодильником при перемешивании на водяной бане при 60 °С до образования водного раствора.

Определяют вязкость полученного полимера и используют его в качестве покрытия ткани, которая приобретает жесткость и нестираемость.

#### **Содержание отчета:**

1. Написать схемы реакций всех элементарных стадий процесса сополимеризации акриламида с акриловой кислотой.
2. Объяснить влияние природы растворителя на выход полимера и его молекулярную массу.

### **Работа 2.4. Сополимеризация стирола с метакриловой кислотой в различных растворителях**

**Цель работы:** оценить влияние природы растворителей на состав сополимера стирола с метакриловой кислотой.

**Реактивы:** стирол, метакриловая кислота, диоксан, диметилформамид, пиридин, толуол, 2,2'-азобисизобутиронитрил, 0,1 н спиртовой раствор гидроксида калия, азот или аргон.

**Приборы и посуда:** термостат типа Т-16, ампулы или пробирки с шлифованными пробками на 15 см<sup>3</sup> (5 шт.), стакан с шлифованной крышкой вместимостью 100 см<sup>3</sup>, стаканы химические вместимостью 100 см<sup>3</sup> (5 шт.), чашки Петри (5 шт.), стеклянные палочки (5 шт.), воронка стеклянная капиллярная (5 шт.), шпатель, часовое стекло, колбы конические вместимостью 250 см<sup>3</sup> (3 шт.).

#### **Порядок работы:**

1. Проведение сополимеризации стирола с метакриловой кислотой в различных растворителях.
2. Определение состава сополимеров по содержанию карбоксильных групп.

#### **Методика работы**

Стирол, толуол и пиридин токсичны. Пиридин образует с взрывоопасные смеси. Работу следует проводить в вытяжном шкафу.

Концентрированные кислоты ядовиты и вызывают сильные ожоги. Работать необходимо в защитных очках, резиновых перчатках и в вытяжном шкафу.

В стакане вместимостью 100 см<sup>3</sup> приготавливают 30 см<sup>3</sup> смеси стирола и метакриловой кислоты в мольном соотношении 2 : 1, добавляют 0,5 масс.% (от суммы мономеров) инициатора — 2,2'-азобисизобутиронитрила. После растворения инициатора в пять ампул или пробирок с пробками разливают по 5 см<sup>3</sup> смеси. В первой ампуле сополимеризацию проводят без растворителей, а в остальные добавляют по 5 см<sup>3</sup> толуола, диоксана, диметилформамида или пиридина соответственно. Ампулы продувают азотом или аргонном, запаивают, тщательно перемешивают содержимое и помещают в термостат, нагретый до 60 °С.

Сополимеризацию проводят до сиропообразного состояния реакционной смеси, после чего ампулы извлекают из термостата, охлаждают водой до комнатной температуры, вскрывают и содержимое медленно, при перемешивании, выливают в стакан с осадителем (100 см<sup>3</sup>). В качестве осадителя используют горячую воду

(при осаждении из диоксана и диметилформамида) или петролейный эфир (при осаждении из толуола, пиридина и при сополимеризации в отсутствие растворителя). Осадок полимера отделяют от раствора декантацией, тщательно промывают чистым осадителем и сушат в предварительно взвешенных чашках Петри в вакуум-сушильном шкафу до постоянной массы при 30–40 °С.

***Все работы с растворителями и выделение полимеров проводить под тягой!***

Состав сополимеров определяют по содержанию карбоксильных групп. Полученные результаты вносят в табл. 2.6.

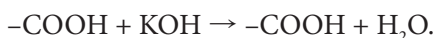
Таблица 2.6

**Форма записи результатов**

| № опыта | Состав исходной смеси, моль |      | Время полимеризации, мин | Выход полимера |   | Растворитель | Содержание кислоты в сополимере |        | Скорость сополимеризации, %/мин |
|---------|-----------------------------|------|--------------------------|----------------|---|--------------|---------------------------------|--------|---------------------------------|
|         | Стирол                      | МАК* |                          | г              | % |              | масс. %                         | мол. % |                                 |
|         |                             |      |                          |                |   |              |                                 |        |                                 |

\*МАК — метакриловая кислота.

**Определение содержания карбоксильных групп и кислотного числа.** Определение основано на взаимодействии карбоксильных групп со щелочью:



В зависимости от растворимости полимера и применяемого растворителя используют спиртовой или водный раствор щелочи. В качестве растворителя можно применять спирт, ацетон, диоксан, воду, смеси органических растворителей и т. д.

Две навески исследуемого полимера (0,3–1,0 г), взвешенного с точностью до 0,0002 г, помещают в колбы, приливают 20–30 см растворителя и после растворения оттитровывают 0,1 н раствором КОН в присутствии фенолфталеина до появления розовой окраски. Параллельно ставят контрольный опыт и рассчитывают содержание карбоксильных групп (X) или кислотное число (К. Ч.). Из результатов анализа двух проб принимают среднее значение.



Содержание карбоксильных групп (в %) определяют по формуле

$$X = \frac{(V_1 - V_2) \cdot f \cdot 0,0045 \cdot 100}{g},$$

где  $V_1$  и  $V_2$  — объем 0,1 н раствора КОН, израсходованного на титрование пробы с навеской полимера и контрольной пробы, см<sup>3</sup>;  $f$  — поправочный коэффициент 0,1 н раствора КОН; 0,0045 — количество СООН-групп, соответствующее 1 см<sup>3</sup> точно 0,1 н раствора КОН, г;  $g$  — навеска вещества, г.

Кислотное число характеризуется количеством мг КОН, необходимым для нейтрализации карбоксильных групп, содержащихся в 1 г анализируемого вещества:

$$\text{К. Ч.} = \frac{(V_1 - V_2) \cdot f \cdot 0,00561 \cdot 100}{g} = \frac{(V_1 - V_2) \cdot f \cdot 5,61}{g},$$

где 0,00561 — титр 0,1 н раствора КОН, г/см<sup>3</sup>.

### **Обработка результатов**

Состав сополимера по содержанию функциональных групп рассчитывают по формуле

$$x_i = \frac{XA_1}{XA_{\text{ф.г}}},$$

где  $x_i$  — содержание мономера  $M_i$  в сополимере, масс.%;  $A_1$  — молекулярная масса мономера  $M_1$ ;  $A_{\text{ф.г}}$  — молекулярная масса функциональной группы;  $X$  — содержание функциональных групп, масс.%.  
Например, состав сополимера, содержащего карбоксильные группы, рассчитывают по формулам:

$$x_{\text{МАК}} = \frac{X \cdot 86,09}{45},$$

Для метакриловой кислоты

$$x_{\text{АК}} = \frac{X \cdot 72,06}{45}.$$

Для акриловой кислоты

Состав сополимера, исходя из кислотного или эфирного числа, определяют следующим образом. Если один из мономеров в сополимере омыляется или нейтрализуется, а другой нет, то состав

сополимера в зависимости от этого рассчитывают по кислотному (К. Ч.) или эфирному (Э. Ч.) числу:

$$x_1 = \frac{К. Ч._{найд}}{К. Ч._{теор}} \cdot 100, \quad x_1 = \frac{Э. Ч._{найд}}{Э. Ч._{теор}} \cdot 100.$$

Содержание мономера  $M_2$  в сополимере равно:

$$100 - x_1 = x_2.$$

Пересчет состава сополимера из масс.% в мол.% проводят по формулам:

$$m_1 = \frac{\frac{x_1}{A_1}}{\frac{x_1}{A_1} + \frac{x_2}{A_2}} \cdot 100 \quad \text{и} \quad m_2 = \frac{\frac{x_2}{A_2}}{\frac{x_1}{A_1} + \frac{x_2}{A_2}} \cdot 100,$$

где  $x_1$  и  $x_2$  — содержание мономеров  $M_1$  и  $M_2$  масс.%;  $m_1$  и  $m_2$  — содержание мономеров  $M_1$  и  $M_2$  мол.%;  $A_1$  и  $A_2$  — молекулярные массы мономеров  $M_1$  и  $M_2$ .

#### **Содержание отчета:**

1. Проанализировать зависимость состава сополимера от природы используемых растворителей.
2. Объяснить влияние растворителей на активность метакриловой кислоты при сополимеризации.

### **Работа 2.5. Сополимеризация метилметакрилата**

#### **с метакриловой кислотой при различных степенях конверсии**

**Цель работы:** оценить влияние степени конверсии на состав сополимера метилметакрилата с метакриловой кислотой.

**Реактивы:** метилметакрилат, метакриловая кислота, 2,2'-азобисизобутиронитрил, диметилформамид, петролейный эфир или гексан, аргон или азот, 0,1 н спиртовой раствор КОН.

**Приборы и посуда:** термостат типа Т-16, вакуум-сушильный шкаф, ампулы на 5 см<sup>3</sup> или пробирки с пришлифованными пробками (6 шт.), пипетки на 10 см<sup>3</sup> (2 шт.), стакан с пришлифованной крышкой вместимостью 100 см<sup>3</sup>, воронки капиллярные (6 шт.),

стаканы химические вместимостью 100 см<sup>3</sup> (6 шт.), стеклянные палочки (6 шт.), часовые стекла (6 шт.), шпатель, колбы конические вместимостью 250 см<sup>3</sup> (3 шт.).

### ***Порядок работы:***

1. Проведение сополимеризации метилметакрилата с метакриловой кислотой в массе до различных степеней конверсии.
2. Определение состава сополимеров по содержанию карбоксильных групп.
3. Построение графиков зависимости выхода и состава сополимера от продолжительности реакции.

### ***Методика работы***

Эфиры — сильные наркотики, горючи и образуют с воздухом взрывоопасные смеси. Стирол и этилбензол токсичны. Работу следует проводить в вытяжном шкафу в отсутствие огня.

Концентрированные кислоты ядовиты и вызывают сильные ожоги. Работать необходимо в защитных очках, резиновых перчатках и в вытяжном шкафу.

В стакане с пришлифованной крышкой вместимостью 100 см<sup>3</sup> приготавливают смесь 0,1 моль метилметакрилата (ММА) с метакриловой кислотой (МАК) в мольном соотношении 1 : 1 и растворяют в этой смеси 0,2 масс.% (от суммы мономеров) инициатора. Полученную смесь через капиллярную воронку наливают по 3 см<sup>3</sup> в шесть ампул. Содержимое ампул или пробирок с пришлифованными пробками продувают азотом или аргоном, запаивают и помещают в термостат, нагретый до 60 °С. Через каждые 30 мин из термостата вынимают по одной ампуле, быстро охлаждают водой до комнатной температуры и осторожно вскрывают. Содержимое растворяют в небольшом количестве диметилформамида и осаждают при перемешивании в петролейный эфир или гексан. В качестве осадителя можно использовать также 5 %-ный раствор HCl. В этом случае сополимеры подвергают повторному переосаждению петролейным эфиром и тщательной промывке до нейтральной реакции. Осадок полимера отделяют от раствора декантацией, тщательно промывают чистым осадителем, помещают на предварительно взвешенное часовое стекло и сушат до постоянной массы в вакуум-сушильном шкафу при 30–40 °С.

### ***Все работы по выделению сополимеров проводить под тягой!***

Состав сополимеров определяют по содержанию карбоксильных групп путем титрования растворов сополимеров в диметилформамиде 0,1 н спиртовым раствором КОН (см. работу 2.4). Полученные данные вносят в табл. 2.7.

Таблица 2.7

#### **Форма записи результатов**

| Состав исходной смеси, мол. % |         | Время полимеризации, мин | Выход сополимера |   | Содержание кислоты в сополимере |        |
|-------------------------------|---------|--------------------------|------------------|---|---------------------------------|--------|
| $[M_1]$                       | $[M_2]$ |                          | г                | % | масс. %                         | мол. % |
|                               |         |                          |                  |   |                                 |        |

По данным таблицы строят графики зависимости выхода и состава сополимера от продолжительности реакции.

#### ***Содержание отчета:***

1. Объяснить влияние степени конверсии на состав сополимера.
2. Сделать вывод о сравнительной активности исследованных мономеров при сополимеризации.

### **КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ**

1. При каких значениях констант сополимеризации возможно образование: а) идеальных сополимеров; б) азеотропных; в) альтернативных; г) блок-сополимеров?

2. Каково различие между «идеальным» поведением системы при сополимеризации и стремлением к образованию сополимеров с чередующимися звеньями?

3. Как различаются по структуре статистические, регулярно чередующиеся привитые и блок-сополимеры?

4. При какой конверсии мономеров справедливо уравнение состава сополимера?

5. Зависит ли состав сополимера от констант скоростей реакций инициирования и обрыва цепей?

6. Зависит ли состав сополимера от степени полимеризации?

7. Как изменится состав сополимера при изменении механизма полимеризации с радикального на ионный?

8. Какие допущения принимаются при выводе уравнения состава сополимера?

9. Какими физико-химическими факторами определяется эффективность инициатора?

10. Какими физико-химическими факторами отличается процесс полимеризации при малых конверсиях мономеров; при глубоких конверсиях?

11. Какими факторами в процессе полимеризации определяется длина кинетической цепи?

12. В результате каких элементарных процессов, протекающих в реакционной среде при полимеризации виниловых мономеров, происходит увеличение полидисперсности полимера; возникает разветвленность полимера?

## ГЛАВА 3

# ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ

### ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Поликонденсацией называется процесс образования полимеров из би- или полифункциональных мономеров, сопровождающийся выделением побочных низкомолекулярных соединений (воды, спирта и т. д.). При поликонденсации элементный состав звеньев полимера не совпадает с элементарным составом исходных веществ. Поликонденсация происходит в результате взаимодействия функциональных групп.

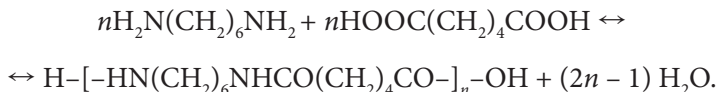
Различают гомополиконденсацию, в которой участвуют однородные молекулы с различными реакционноспособными функциональными группами:



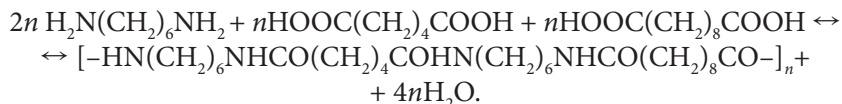
или однородные молекулы с одинаковыми реакционноспособными функциональными группами:



и гетерополиконденсацию, в которой участвуют разнородные реакционноспособные молекулы с функциональными группами:

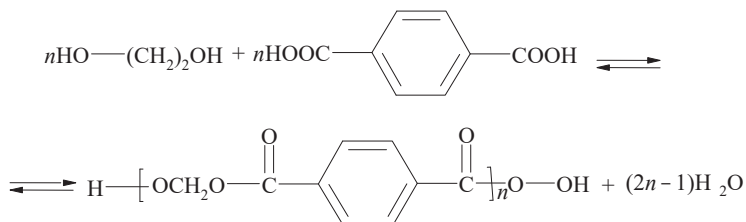


Сополиконденсация — процесс получения высокомолекулярных соединений, в котором участвуют два или большее число мономеров, каждый из которых способен образовывать собственный полимер:

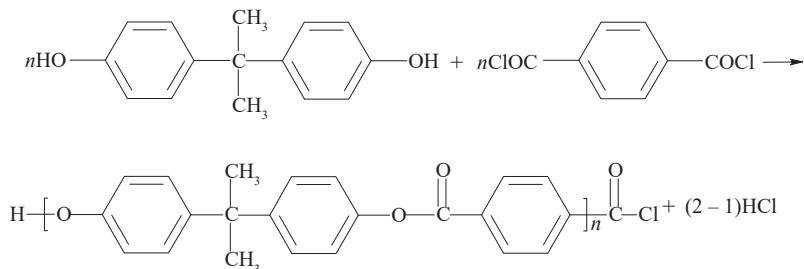


По характеру химических процессов, лежащих в основе реакции поликонденсации, различают равновесную и неравновесную поликонденсацию.

Если в результате поликонденсации наряду с полимерами получается низкомолекулярное вещество, способное реагировать в условиях реакции с образовавшимся полимером, то процесс является равновесным, например:



Если образовавшееся при поликонденсации низкомолекулярное соединение не реагирует в условиях реакции с полимером, то поликонденсация является неравновесной, например:



При проведении неравновесной поликонденсации подбирают такие реагенты и условия, чтобы реакция протекала в области, далекой от равновесия, т. е. отсутствовали реакции деструкции полимера, обменные реакции и т. д. Это достигается проведением процесса при таких низких температурах, при которых обменные реакции замедлены, а исходные вещества достаточно реакционноспособны (например, дихлорангидриды дикарбоновых кислот).

Для синтеза полимеров поликонденсацией можно использовать различные химические реакции, например, этерификацию, амидирование, замещение и др.

Для максимального превращения исходных веществ в полимер из реакционной системы необходимо удалять выделяющийся низкомолекулярный продукт реакции. С этой целью поликонденсацию проводят при повышенных температурах (обычно в токе инертного газа), причем на заключительной стадии процесс проводят в вакууме.

Смещение равновесия путем удаления из сферы реакции низкомолекулярного соединения способствует получению полимера с высокой молекулярной массой.

В некоторых случаях при взаимодействии функциональных групп параллельно поликонденсации может протекать реакция образования циклов. Возможность протекания циклизации или линейной поликонденсации определяется в основном строением исходного бифункционального вещества и условиями проведения реакции. Циклизация является основным направлением реакции в тех случаях, когда в результате образуются ненапряженные пяти- и шестичленные циклы (например, при циклизации аминомасляной, аминовалериановой и оксимасляной кислот). Если при внутримолекулярном взаимодействии должны образоваться восьми-, девяти-, десятичленные циклы, то циклизации не происходит, и в результате образуются только линейные полимеры.

**Влияние различных факторов на процесс протекания поликонденсации**

**Влияние концентрации мономера.** Поликонденсация протекает по ступенчатому механизму. Сначала образуются димеры, тримеры, тетрамеры, затем олигомеры и т. д. Молекулярная масса



увеличивается постепенно за счет последовательного соединения молекул. Скорость реакции определяется скоростью расходования функциональных групп. Молекулярная масса полимера зависит от степени расходования функциональных групп и от эквивалентности этих групп. Большие молекулярные массы получаются только при степени превращения функциональных групп  $> 0,98$ . Отсюда следует, что в большинстве случаев поликонденсацию нужно проводить периодическим способом до предельной степени превращения. Поскольку скорость реакции пропорциональна концентрации функциональных групп, то в конце процесса доля прореагировавших групп мала, и поэтому скорость реакции очень низка.

**Влияние температуры.** Зависимость константы скорости реакции от температуры определяется уравнением Аррениуса:

$$k = Ae^{-E/RT}. \quad (3.1)$$

Соотношение скоростей реакций циклизации и линейной поликонденсации определяет соотношение выходов циклического соединения и линейного полимера:

$$w_1/w_2 = k_1[B] / k_2[B] = k'_1 / k'_2, \quad (3.2)$$

где  $w_1$  — скорость циклизации;  $w_2$  — скорость поликонденсации;  $k_1$  — эффективная константа скорости циклизации;  $k_2$  — эффективная константа скорости поликонденсации (в значение эффективной константы входит концентрация катализатора);  $[B]$  — концентрация бифункционального соединения с различными функциональными группами.

Обозначив отношение  $k'_1 / k'_2$  через  $L$  и подставив значения  $k_1, k_2$  (см. уравнение (3.1)) в уравнение (3.2), получим:

$$L_1 = \frac{A_1}{A_2} \exp \left[ \frac{E_2 - E_1}{RT_1} \right]. \quad (3.3)$$

Для любой температуры  $T_2$ :

$$L_2 = \frac{A_1}{A_2} \exp \left[ \frac{E_2 - E_1}{RT_2} \right]. \quad (3.4)$$

Соотношение  $L_2 / L_1$  определяет относительное изменение выхода циклического соединения при изменении температуры от  $T_1$  до  $T_2$ :

$$\frac{L_1}{L_2} = \exp \left[ \frac{E_2 - E_1}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \right]. \quad (3.5)$$

Поскольку предэкспоненциальные множители слабо зависят от температуры, можно их сократить. Тогда направление реакции будет зависеть от значения энергии активации.

Если энергии активации реакций циклизации и поликонденсации равны, т. е.  $E_1 = E_2$ , отношение  $L_2 / L_1 = 1$  и, следовательно, в этом случае изменение температуры не влияет на направление реакции.

### **Кинетика поликонденсации**

При рассмотрении кинетики поликонденсации принимают, что реакционная способность функциональных групп не зависит от размера молекул и вязкости реакционной среды. Это позволяет при расчетах пользоваться единой константой скорости реакции и вместо концентрации молекул использовать концентрации функциональных групп. Скорость линейной поликонденсации определяется скоростью изменения концентрации одной из функциональных групп ( $c_A$ ) или ( $c_B$ ):

$$\frac{dc_A}{dt} = -\frac{dc_B}{dt} = k_1 c_k c_A c_B = k c_A c_B, \quad (3.6)$$

где  $c_k$  — концентрация катализатора, принимаемая за постоянную величину в течение всего процесса;  $k = k_1 c_k$  — эффективная константа скорости.

Принимая, что  $c_A = c_B = c$ , получим:

$$-\frac{dc}{dt} = kc^2. \quad (3.7)$$

Интегрируя это уравнение и подставляя  $c = c_p(1 - p)$ , где  $p$  — степень завершенности реакции по исчерпыванию функциональных групп, получаем:

$$c_0 kt = \frac{1}{1-p} - \text{const}, \quad (3.8)$$

где  $c_0$  — начальная концентрация функциональных групп.

Катализаторами поликонденсации служат те же соединения, которые катализируют реакции монофункциональных веществ. Например, в качестве катализаторов полиэтерификации используют минеральные кислоты, сульфокислоты и т. д.

### **Факторы, влияющие на молекулярную массу полимера**

Средняя степень поликонденсации образующегося полимера  $P_n$  равна:

$$P_n = \frac{c_0}{c} = \frac{1}{1-p} = \text{const} + kc_0 t. \quad (3.9)$$

Как видно из уравнения (3.9), величина  $P_n$  линейно возрастает во времени. Однако при  $p > 0,99$  наблюдается отклонение от линейной зависимости. Высокомолекулярные продукты могут быть получены при степенях превращения  $p > 0,95$ . При меньших конверсиях образуются лишь олигомерные соединения. Теоретически при линейной поликонденсации предельное значение  $P$  может быть бесконечно велико, так как макромолекулы могут соединяться друг с другом. Однако практически достичь значения  $P_n = 10^3$  очень трудно. Одна из причин этого — неравенство концентраций функциональных групп в исходной смеси. В этом случае предельное значение  $P_n$  при  $p = 1$  определяют по уравнению

$$P_n = \frac{1+r}{1-r}, \quad (3.10)$$

где  $r = \frac{C_{A_0}}{C_{B_0}}$  — отношение начальных концентраций функциональных групп.

Практически величина  $P$  никогда не достигает 1, и поэтому

$$P_n = \frac{1+r}{1+r-2r \cdot p}. \quad (3.11)$$

Для получения высокомолекулярных полимеров состав мономерной смеси должен быть близок к стехиометрическому. Например, для  $r = 0,91$   $P_n = 10$ , для  $r = 0,99$   $P_n = 100$ . Только при  $r = 0,999$   $P_n = 1000$ . При расчете принималось, что  $p = 1$ , поэтому на практике предельное значение  $P_n$  ниже.

Для соблюдения принципа эквивалентности функциональных групп используются бифункциональные соединения, содержащие разные функциональные группы типа  $a-A-b$  (например, гидроксиды или аминокислоты) или стехиометрические комплексы исходных веществ (например, солей диаминов и дикарбоновых кислот).

Отклонение от эквивалентности может обуславливаться образованием в реакционной системе в результате побочных реакций монофункциональных соединений, которые обрывают цепь. Уменьшение молекулярной массы может также происходить и при избытке одного из компонентов в исходной смеси. Часто небольшие количества монофункциональных соединений специально вводят в реакционную смесь для регулирования молекулярной массы полимеров и придания стабильности продукту (на концах цепи образуются функциональные группы одного типа). В таком случае их называют стабилизаторами молекулярной массы.

Молекулярная масса полимера в равновесных условиях не зависит от концентрации мономера. Скорость же поликонденсации пропорциональна концентрации реагирующих веществ. Поэтому с повышением концентрации мономера сокращается время, необходимое для достижения равновесия и получения полимера с максимальной молекулярной массой.

Выделяющиеся в процессе поликонденсации низкомолекулярные вещества способны реагировать с образовавшимися макромолекулами. Зависимость предельной степени поликонденсации от концентрации низкомолекулярного вещества  $n_a$  выражается уравнением поликонденсационного равновесия:

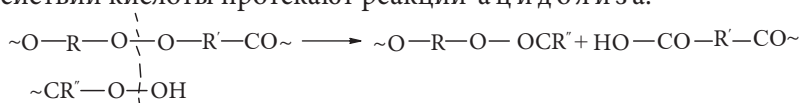
$$P_n = \sqrt{\frac{k}{n_a}}, \quad (3.12)$$

где  $k$  — константа поликонденсационного равновесия.

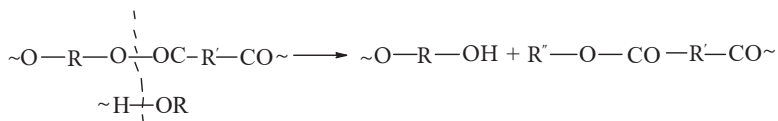
Из уравнения следует, что для получения высокомолекулярного полимера необходимо тщательное удаление низкомолекулярного соединения.

### Реакции деструкции и обменные реакции при поликонденсации

Молекулярная масса и молекулярно-массовое распределение (ММР) продукта поликонденсации определяется равновесным состоянием системы. До достижения равновесия ММР непрерывно изменяется в результате протекания различных реакций перераспределения цепей. При этом наряду с реакциями конденсации протекают реакции деструкции под влиянием выделяющегося побочного низкомолекулярного вещества и, как правило, с участием исходных компонентов. Например, под действием исходных компонентов, кислоты или спирта или при взаимодействии концевых групп макромолекул, а также в результате обменной реакции эфирных групп могут протекать реакции переэтерификации. При действии кислоты протекают реакции ацидолиза:

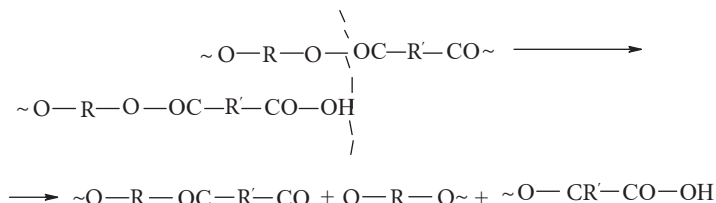


а при действии спирта — реакции алкоголиза:

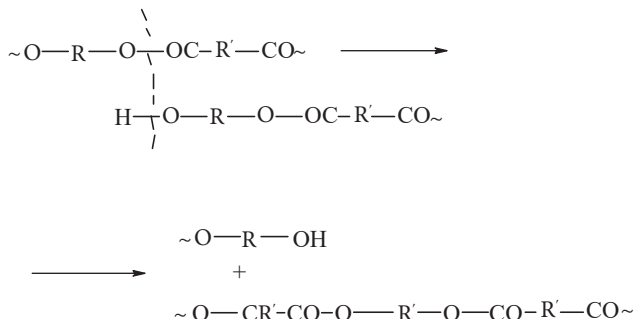


В результате этих реакций суммарное число эфирных связей не меняется, но уменьшается средняя молекулярная масса полиэфира.

При внутримолекулярной переэтерификации за счет концевых групп макромолекулы средняя молекулярная масса полиэфира не изменяется, но может измениться ММР.



или



Установлено, что скорость уменьшения молекулярной массы при деструкции зависит от средней молекулярной массы исходного полимера. При деструкции более высокомолекулярных полимеров (полиэфиров, полиамидов и др.) наблюдается более резкое уменьшение молекулярной массы, чем при деструкции в тех же условиях полимеров с меньшей молекулярной массой.

### Способы проведения поликонденсации

Поликонденсацию проводят в расплаве, растворе, на границе раздела фаз (межфазная поликонденсация), а также в твердой фазе.

#### 1. Поликонденсация в расплаве.

Этот способ проведения реакции применяют в тех случаях, когда один из мономеров представляет собой твердое вещество и не разлагается при плавлении. Температуры, при которых проводят поликонденсацию в расплаве, достаточно высоки (200–280 °С), и поэтому реакцию необходимо проводить в атмосфере инертного газа, например, азота, во избежание возможного окисления, декарбоксилирования, деструкции и других побочных реакций. Удаление низкомолекулярного побочного продукта значительно затрудняется на заключительных стадиях реакции, так как при этом существенно возрастает вязкость реакционной системы, поэтому на практике к концу полимеризации применяют и вакуумирование. При высоких температурах реакции образующийся полимер находится в расплаве, и его выгружают из реактора горячим, пока он не застыл, иначе его удаление будет весьма сложным. В большинстве

случаев горячий расплав прямо из реактора подают в аппараты для последующей переработки полимера методами экструзии, литья или прядения.

Достоинствами этого способа являются возможность получения полимеров из мономеров с пониженной реакционной способностью, высокий выход полимера и его высокая степень чистоты, сравнительная простота технологической схемы и возможность использования полимера в виде расплава для формования волокон и пленок.

К недостаткам рассматриваемого способа поликонденсации относятся необходимость использования термически стойких мономеров, большая продолжительность процесса и необходимость его проведения при высоких температурах, что вызывает деструкцию полимера.

## 2. Поликонденсация в растворе.

При поликонденсации в растворе исходные вещества растворяют в подходящем инертном растворителе. Реакцию можно проводить при невысоких температурах, при которых тепло- и массоперенос осуществлять проще, чем при поликонденсации в расплаве. Растворитель способствует удалению низкомолекулярного вещества из реакционной системы, иногда в виде азеотропа с растворителем. Однако присутствие растворителя снижает вероятность роста цепи, что уменьшает скорость реакции и молекулярную массу образующегося полимера.

Преимуществом этого способа является возможность осуществления процесса в относительно мягких условиях, что особенно важно при синтезе высокоплавких полимеров, когда высокая температура реакции в расплаве может вызвать деструкцию мономеров и полимера. Кроме того, при поликонденсации в растворе обеспечивается хорошая теплопередача и облегчается удаление низкомолекулярного побочного продукта. Полученные растворы полимеров можно непосредственно использовать для изготовления волокон и пленок.

## 3. Поликонденсация на границе раздела фаз.

Межфазная поликонденсация протекает на границе раздела двух несмешивающихся жидкостей или жидкости и газа. Меж-

фазная поликонденсация — гетерогенный необратимый процесс, скорость которого лимитируется скоростью диффузии реагентов к поверхности раздела фаз. Наиболее изучена поликонденсация на границе раздела двух несмешивающихся жидкостей. Для проведения поликонденсации исходные реагенты растворяют раздельно в двух несмешивающихся жидкостях (фазах). При контакте приготовленных растворов на границе раздела фаз мгновенно образуется полимер, который непрерывно удаляют из зоны реакции, и процесс ведут до полного исчерпания мономеров. Для увеличения контакта компонентов фазы перемешивают.

Для межфазной поликонденсации наиболее целесообразно применять мономеры с высокой реакционной способностью (дихлорангидриды дикарбоновых кислот, диамины и бисфенолы), так как время контакта реагентов при этом уменьшается. Высокая реакционная способность мономеров позволяет осуществлять межфазную поликонденсацию при низких температурах, что исключает протекание побочных реакций. Поэтому межфазную поликонденсацию обычно проводят при комнатной температуре. При повышении температуры реакции, как правило, уменьшаются выход и молекулярная масса образующегося полимера. Механизм межфазной поликонденсации недостаточно изучен, поэтому условия ее проведения определяются эмпирическим путем. Преимущества этого способа получения полимеров — высокие скорости и низкие температуры реакции. Кроме того, не требуется высокая степень очистки реагентов, стехиометрический состав поддерживается автоматически.

Межфазная поликонденсация ограничено применяется в промышленности ввиду необходимости использования дорогостоящих мономеров с высокой реакционной способностью (например, дихлорангидриды дикарбоновых кислот) и затратами на регенерацию растворителя. Рассматриваемый способ целесообразно применять для получения продуктов, синтез которых другими способами невозможен или затруднен (например, из термически нестойких мономеров, высокоплавких полимеров, для получения высокодисперсных полимерных порошков).



#### 4. Поликонденсация в твердой фазе.

Этот способ поликонденсации применяется тогда, когда полимер разрушается при температуре плавления и не удается найти подходящего растворителя для мономеров и полимера.

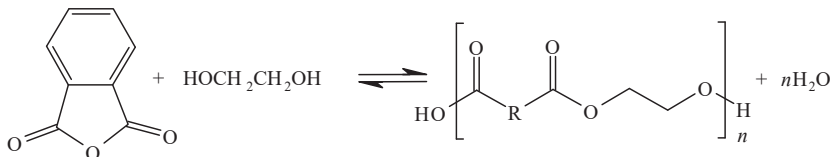
Обычно поликонденсацию в твердой фазе проводят при нагревании в определенных условиях (часто с применением вакуума и водоотнимающих средств) порошкообразного линейного полимера или специально приготовленной из него пленки. Процесс протекает с высокой скоростью, которая резко возрастает по мере приближения к температуре плавления мономеров. Поликонденсацию в твердой фазе в основном используют при синтезе полимеров из мономеров, разлагающихся при температуре плавления.

Твердофазная поликонденсация представляет наибольшие ограничения для роста цепи, поэтому предварительную полимеризацию (степень полимеризации 20–30 %) проводят в жидкой фазе — в жидком мономере или в растворителе, а заканчивают ее в твердой фазе, зачастую после изготовления полуфабриката изделия. Так, например, изготавливают термореактивные изделия из фенолформальдегидной смолы.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

#### *Работа 3.1. Поликонденсация фталевого ангидрида с этиленгликолем*

Реакция протекает по схеме:



где R — ароматическое ядро.

Термостабильность исходных реагентов и продуктов реакции — полиэфира позволяет провести этот процесс в расплаве.

Реакция равновесна, поэтому для смещения равновесия вправо воду нужно выводить из зоны реакции. Это достигается с помощью специального устройства — ловушки Дина — Старка.

**Цель работы:** определить конверсию фталевого ангидрида (степень завершенности процесса) и среднечисловую молекулярную массу полученного полиэфира химическим методом.

По мере протекания поликонденсации кислотное число реакционной массы падает, а количество воды, выделяющейся при поликонденсации, увеличивается. Определение кислотного числа на различных стадиях поликонденсации и измерение объема выделившейся воды дает возможность проследить за кинетикой процесса и определить конверсию фталевого ангидрида.

**Реактивы:** фталевый ангидрид 0,3 моль; этиленгликоль ( $\rho = 1,115$ ) 0,3 моль, ацетон; 0,1 н спиртовой раствор гидроксида калия; 0,5 н водный раствор гидроксида калия; 0,5 н водный раствор соляной кислоты.

**Приборы и посуда:** четырехгорлая колба (объемом 100 мл), обратный холодильник, ловушка Дина — Старка, термометр (опускается в реакционную массу), колбы конические с притертой пробкой на 250 мл, воздушная баня, водяная баня.

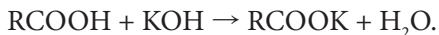
### **Методика работы**

Фталевый ангидрид и этиленгликоль помещают в реактор (четырегорлую колбу), снабженный мешалкой, ловушкой Дина — Старка, обратным холодильником и термометром. Содержимое колбы нагревается на воздушной бане (реакция проводится в расплаве). Температура воздушной бани поддерживается в интервале 180–185 °С в течение 4-х часов.

Периодически через каждый час отбирается проба реакционной массы в количестве 0,2–0,3 г, которая анализируется на кислотное число (К. Ч.). Последняя проба анализируется также и на эфирное число. По окончании работы реакционная масса выливается в фарфоровую чашку.

**Методика определения кислотного числа.** Кислотное число характеризуется количеством КОН (в мг), которое необходимо для нейтрализации карбоксильных групп, содержащихся в 1 г анализируемого вещества. Кислотное число определяют титрованием

навески вещества спиртовым раствором гидроксида калия. При этом протекает реакция:



В чистую сухую коническую колбу емкостью 250 мл со шлифом, взвешенную на технических весах, помещают 0,2–0,3 г анализируемого вещества и снова взвешивают. В колбу добавляют 15 мл ацетона, закрывают пробкой и растворяют навеску при небольшом нагревании (достаточно нагрева на ладони руки) при перемешивании. После растворения навески в колбу добавляют 3–4 капли индикатора (0,1 %-ный спиртовой раствор тимолового синего) и титруют 0,1 н спиртовым раствором гидроксида калия. Конец титрования определяют по изменению окраски раствора от желтой в кислой среде до голубой в щелочной. Параллельно проводят холостой опыт — титрование 15 мл ацетона без навески анализируемого образца.

Кислотное число (К. Ч.) рассчитывают по формуле

$$\text{К. Ч.} = \frac{(a-b) \cdot k \cdot 0,0056 \cdot 1000}{C},$$

где К. Ч. — кислотное число, мг-экв КОН на 1 г реакционной массы;  $a$  — объем 0,1 н спиртового раствора КОН, пошедшего на титрование анализируемого вещества, мл;  $b$  — объем 0,1 н спиртового раствора КОН, пошедшего на титрование холостой пробы, мл; 0,0056 — число граммов КОН в 1 мл 0,1 н раствора КОН;  $k$  — поправочный коэффициент 0,1 н раствора КОН;  $C$  — навеска анализируемого вещества.

Найденное кислотное число сравнивают с теоретическим, которое рассчитывают по формуле

$$\text{Т. К. Ч.} = \frac{0,0056 \cdot 2 \cdot 1000}{M_{\text{фт.ан}}},$$

где 56,11 — молекулярная масса КОН;  $M_{\text{фт.ан}}$  — молекулярная масса фталевого ангидрида; Т. К. Ч. — теоретическое кислотное число фталевого ангидрида.

По своей сути Т. К. Ч. есть исходная концентрация фталевого ангидрида, К. Ч. — количество непрореагировавшего ангидрида. Это позволяет определить глубину протекания реакции (конверсию) в каждый момент времени:

$$X = \frac{[M]_0 - [M]}{[M]_0} = 1 - \frac{[M]}{[M]_0} \cdot 100 \, \%.$$

Определенные экспериментально значения кислотных чисел и рассчитанные значения конверсии заносим в табл. 3.1, по результатам которой строим график в координатах: ось X — время отбора проб, ч; ось Y — кислотное число и конверсия.

Таблица 3.1

**Форма записи результатов**

| № пробы | Время отбора проб, ч | Количество КОН, пошедшее на титрование пробы, мл | Кислотное число, мг-экв КОН | Конверсия, масс. % |
|---------|----------------------|--|-----------------------------|--------------------|
|         |                      |  |                             |                    |

*Примечание.* При последнем определении кислотного числа на анализ отбирают две параллельные пробы.

***Пример расчета***

Исходные данные: начальная концентрация фталевого ангидрида — 0,3 моль. Начальная концентрация этиленгликоля — 0,3 моль. Теоретическое кислотное число фталевого ангидрида — 758,2.

Полученные при анализе значения кислотного числа и рассчитанные значения конверсии записываем в виде табл. 3.2.

Таблица 3.2

**Значения кислотного числа и конверсии фталевого ангидрида**

| № пробы  | Время отбора проб, ч | Количество КОН, пошедшее на титрование пробы, мл | Кислотное число, мг-экв КОН | Конверсия, масс. % |
|----------|----------------------|--|-----------------------------|--------------------|
| Холостая | 0                    | 0,1  | —                           | —                  |
| 1        | 1                    | 9,5  | 186,87                      | 75,4               |
| 2        | 2                    | 8,7  | 171                         | 77,4               |

| № пробы | Время отбора проб, ч | Количество КОН, пошедшее на титрование пробы, мл | Кислотное число, мг-экв КОН | Конверсия, масс. % |
|---------|----------------------|--|-----------------------------|--------------------|
| 3       | 3                    | 5,5  | 107,35                      | 85,4               |
| 4       | 3,5                  | 5  | 97,4                        | 87,2               |
| 5       | 4                    | 4,8  | 85,5                        | 88,7               |

Выводы: равновесие реакции практически достигнуто через три часа ведения процесса; степень завершенности реакции составила 88,7.

***Работа 3.2. Поликонденсация фталевого ангидрида с этиленгликолем. Определение константы скорости роста цепи***

В зависимости от строения исходных веществ и способа проведения реакции возможны два варианта поликонденсационных процессов: равновесная и неравновесная поликонденсация. Равновесной поликонденсацией называется такой процесс синтеза полимера, который характеризуется небольшими значениями констант скоростей и обратимым характером превращений. Поликонденсация — многостадийный процесс, каждая ступень которого является элементарной реакцией взаимодействия функциональных групп. При этом принимают, что реакционная способность концевых функциональных групп не изменяется при росте полимерной цепи. В общем виде реакции поликонденсации могут быть представлены как реакции функциональных групп, как, например, при взаимодействии дикарбоновой кислоты и гликоля:



Соответственно константа равновесия выражается следующим образом:

$$K_N = \frac{[-\text{COO}^-] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}{[-\text{COOH}] \cdot [\text{HO}^-]}. \quad (3.14)$$

Значение константы равновесия  $K_N$  постоянно на всех стадиях поликонденсации и не зависит от степени полимеризации.

Суммарную скорость процесса поликонденсации можно оценить, определяя количество функциональных групп в пробах, отобранных из реакционной массы через различные промежутки времени. Результат выражается степенью завершенности реакции  $X_m$ , которая определяется как доля функциональных групп, прореагировавших к моменту отбора пробы.

Реакция синтеза полиэфиров обычно катализируется  $H^+$ . Процесс протонирования реагирующей карбоксильной группы может быть осуществлен за счет второй группы  $-COOH$ . Поэтому скорость реакции между гликолем и дикарбоновой кислотой может быть описана по следующему уравнению:

$$-\frac{dC}{dt} = K_N [-COOH] \cdot [-COOH] \cdot [HO^-]. \quad (3.15)$$

При условии эквивалентности реагирующих функциональных групп и принимая во внимание, что  $[-COOH] = [HO^-] = C$ , имеем:

$$-\frac{dC}{dt} = K_N \cdot C^3, \quad (3.16)$$

где  $C$  — концентрация функциональной (карбоксильной) группы;  $K_N$  — константа скорости реакции.

После интегрирования при  $T = 0$  и  $C = C_0$  имеем:

$$2K_N \cdot t = \frac{1}{C_t^2} - \frac{1}{C_0^2}. \quad (3.17)$$

Принимая во внимание, что существенного объема системы при удалении воды не происходит (т. е. можно считать, что  $C_t = C_0(1 - X_m)$ ), имеем:

$$2K_N \cdot t = \frac{1}{C_0^2(1 - X_m)^2} - \frac{1}{C_0^2}$$

или

$$2K_N \cdot t \cdot C_0^2 = \frac{1}{(1 - X_M)^2} - 1. \quad (3.18)$$

Согласно уравнению (3.6), если  $K_N$  не меняется с изменением размеров реагирующих молекул, то зависимость  $1/(1 - X_M)^2 = f(t)$  должна быть линейной лишь при небольших степенях завершенности реакции. Отсюда

$$K_N = \frac{\frac{1}{(1 - X_M)^2} - 1}{2 \cdot t \cdot C_0^2}. \quad (3.19)$$

**Цель работы:** определить константу скорости реакции и среднечисленную и средневзвешенную молекулярную массу полученного полимера.

#### **Пример расчета**

Для расчета воспользуемся экспериментальными данными, полученными при проведении процесса поликонденсации из лабораторной работы 3.1.

Молекулярная масса фталевого ангидрида равна 148,11, этиленгликоля — 62. Для работы взяли по 0,3 моль фталевого ангидрида и этиленгликоля. Исходная концентрация реагентов составляет:

$$C_0 = 0,3 / (148,11 + 62) = 1,43 \cdot 10^{-3} \text{ экв/г.}$$

Теоретическое кислотное число фталевого ангидрида равно  $56,11 \cdot 2 \cdot 1000 / 148,11 = 758,24$ .

Из дифференциальной кривой зависимости конверсии от продолжительности реакции имеем (табл. 3.3).

Таблица 3.3

Форма записи результатов

|                                |      |      |      |      |      |      |
|--------------------------------|------|------|------|------|------|------|
| Продолжительность реакции, мин | 15   | 30   | 45   | 60   | 75   | 90   |
| Степень завершения реакции     | 0,15 | 0,40 | 0,60 | 0,75 | 0,78 | 0,80 |

Для расчета константы скорости воспользуемся данными по степени завершения реакции для 45 мин, так как на этом участке еще наблюдается линейная зависимость.

Рассчитаем  $(1 - X_m)^{-2} = 1 / (1 - 0,6)^2 = 6,25$ .

По уравнению (4.7) рассчитаем  $K_N$  для  $t = 45$  мин:

$$K_N = \frac{\frac{1}{(1 - X_m)^2} - 1}{2 \cdot t \cdot C_0^2} = \frac{6,25 - 1}{2 \cdot 45 \cdot 0,00143^2} = 2,92 \cdot 10^4.$$

В соответствии с уравнением Карозерса  $\bar{p} = 1/(1 - X)$ , связывающее степень полимеризации со степенью завершенности в отсутствие реакции ограничения роста цепи при степени полимеризации, равной  $p = [M_0]/[M]$ , среднечисленная степень полимеризации определится как  $P = 1/(1 - X)$ , а средневзвешенная степень полимеризации  $P_w = (1 - X)/(1 - X)$ . Здесь  $X$  — степень завершенности реакции.

При степени завершенности реакции 88,7 %, или 0,887,  $P_n = 1 / 0,113 = 8,85$ , а  $P_w = 1,887 / 0,113 = 16,7$ . При молекулярном весе звена полимера, равном 192, среднечисловая молекулярная масса полученного полиэфира  $M_n = 192 \cdot 8,85 = 1692$ , а средневзвешенная молекулярная масса  $M_w = 192 \cdot 16,7 = 3206$ . Тогда степень полидисперсности составит  $3206 / 1692 = 1,89$ .

#### **Содержание отчета:**

1. Написать уравнение реакции.
2. Описать установку и ход выполнения работы.
3. Составить и аккуратно заполнить таблицу.
4. Построить графические зависимости степени превращения от времени.
5. Рассчитать среднечисловую и среднемассовую молекулярные массы, степень полидисперсности и константу скорости роста цепи.

### **Работа 3.3. Полиэтерификация**

**Цель работы:** исследовать кинетику каталитической линейной поликонденсации этиленгликоля и дикарбоновой кислоты в расплаве и определить энергию активации процесса.

**Реактивы:** этиленгликоль ( $M = 62$  г/моль,  $\rho = 1,116$  г/мл), диэтиленгликоль ( $M = 106$  г/моль,  $\rho = 1,118$  г/мл), адипиновая кислота ( $M = 146$  г/моль,  $\rho = 1,366$  г/мл), *n*-толуолсульфокислота ( $M = 172$  г/моль), хлороформ, этанол, спиртовой раствор КОН (1 н), раствор фенолфталеина.



**Приборы и посуда:** электроплитка, соединенная с реле и контактным термометром, электромеханическая мешалка, подъемный столик, баня со сплавом Вуда, термометр, колба двугорлая на 150 мл, колбы конические на 100 мл (6 шт.), груша резиновая, мерные цилиндры на 10 и 25 мл, пипетка на 5 мл, бюретка на 25 мл, часовые стекла, аналитические весы.

Скорость линейной поликонденсации дикарбоновой кислоты и гликоля измеряют по изменению концентрации одной из функциональных групп, расходуемых в реакции:

$$\frac{d[\text{COOH}]}{dt} = \frac{d[\text{OH}]}{dt} = k[X] \cdot [\text{COOH}] \cdot [\text{OH}],$$

где  $k$  — константа скорости реакции третьего порядка ( $\text{л}^2/(\text{моль}^2 \cdot \text{с})$ );  $[X]$  — концентрация катализатора, которую в случае сильной кислоты принимают постоянной.

Если исходные реагенты взяты в эквимольных количествах, т. е.  $[\text{COOH}] = [\text{OH}] = C$ , то

$$\frac{dC}{dt} = k_x C^2,$$

где  $k_x = k[X]$  — константа скорости реакции второго порядка ( $\text{л}/(\text{моль} \cdot \text{с})$ ), зависящая от концентрации катализатора. После интегрирования уравнение принимает вид:

$$\bar{P}_n = \frac{C_0}{C} = \frac{1}{1 - q} = 1 + k_x C_0 t,$$

где  $\bar{P}_n$  — степень поликонденсации полимера;  $C_0$  и  $C$  — начальная и текущая концентрации одной из функциональных групп;  $q = (C_0 - C) / 2$  — степень превращения реакции.

Данное уравнение справедливо для неравновесных процессов и для начальной стадии равновесных процессов, когда можно пренебречь скоростью обратной реакции.

Равновесные и неравновесные реакции поликонденсации различаются кинетическими характеристиками. Скорости равновесных процессов невелики ( $10^3$ – $10^{-5}$   $\text{л}/(\text{моль} \cdot \text{с})$ ), а их энергии акти-

вации достаточно высоки (84–167 кДж/моль), они могут быть как экзо-, так и эндотермическими. Для реакций неравновесной поликонденсации характерны высокие скорости (до  $10^5$  л/(моль · с)) и низкие энергии активации (8–42 кДж/моль), они обычно сильно экзотермичны.

Для определения кинетических параметров линейной поликонденсации в ходе реакции последовательно отбирают ряд проб реакционной смеси и титрованием определяют содержание в них непрореагировавших групп карбоксильных групп. Рассчитывают степень полимеризации, степень превращения и константу скорости реакции. Из температурной зависимости константы скорости оценивают энергию активации полиэтерификации.

### **Методика работы**

Собрать прибор для проведения реакции, представляющий собой двугорлую колбу, снабженную электромеханической мешалкой. Одно горло остается открытым и используется для взятия проб реакционной смеси.

Включают в сеть электроплитку с баней со сплавом Вуда, предварительно установив на контактном термометре требуемую температуру. Реакцию полиэтерификации проводят одновременно на двух рабочих местах: на одном при 130 °С, а на другом при 150 °С.

В реакционные колбы загружают реагенты согласно табл. 3.4.

Таблица 3.4

**Форма записи результатов**

| Реагент                       | Количество |       |      | Концентрация в исходной смеси, моль/л |
|-------------------------------|------------|-------|------|---------------------------------------|
|                               | моль       | г     | мл   |                                       |
| <i>n</i> -Толуолсульфокислота | 0,0016     | 0,275 | –    | [X]=                                  |
| Адипиновая кислота            | 0,2        | 29,2  | 21,4 | $C_0=[COOH]=$                         |
| Этиленгликоль                 | 0,2        | 12,4  | 11,1 | –                                     |
| (или) Диэтиленгликоль         | 0,2        | 21,2  | 19,0 | –                                     |

Сухие реагенты взвешивают на часовом стекле на аналитических весах. Рассчитывают концентрации в исходной смеси карбоксильных групп и катализатора.

Когда сплав Вуда в бане полностью расплавится, осторожно поднимают подъемный столик до погружения реакционной смеси в термостатирующую жидкость. Включают мешалку.

В каждом опыте отбирают по 6 проб в пронумерованные колбы, которые надо предварительно взвесить на аналитических весах. Первую пробу берут через 30 мин. После расплавления реакционной массы последующие 5 проб берут с интервалом 15 мин.

Перед взятием пробы выключают мешалку, вводят в реактор пипетку, в течение нескольких секунд дают ей прогреться и с помощью резиновой груши затягивают в нее 1–2 мл реакционной смеси. Во избежание застывания массы ее быстро выдувают во взвешенную колбу. Колбе с пробой дают остыть и взвешивают.

Затем в каждую пробу приливают по 10 мл хлороформа и 10 мл этанола, растворяют полимер и титруют спиртовым раствором КОН по фенолфталеину до бледно-розовой окраски.

Результаты измерений записывают в табл. 3.5.

Таблица 3.5

Форма записи результатов

| Температура опыта |                |              |          |                    | Время расплавления смеси |             |       |           |     |
|-------------------|----------------|--------------|----------|--------------------|--------------------------|-------------|-------|-----------|-----|
| № пробы           | Время, $t$ , с | Вес колбы, г |          | Вес пробы, $g$ , г | КОН                      |             | $G_e$ | $1/(1-q)$ | $q$ |
|                   |                | Пустой       | С пробой |                    | $V$ , мл                 | $B$ , г-экв |       |           |     |
|                   |                |              |          |                    |                          |             |       |           |     |

По окончании измерений разобрать прибор, вылить остатки реакционной смеси и оттитрованные растворы в склянку для слива (под тягой), вымыть и просушить стеклянную посуду, которой пользовались, и вновь собрать прибор.

### **Обработка результатов**

Каждая проба, отобранная в момент времени  $t$ , содержит как прореагировавшие, так и непрореагировавшие молекулы мономеров и катализатор. Поэтому уравнение материального баланса для пробы имеет вид:

$$g = M_{\text{зв}} \cdot N_0 + (1 - q)M_{\text{в}} \cdot N_0 + M_{\text{х}} \cdot N_0 \cdot \alpha,$$

где  $g$  — вес пробы (г);  $M_{\text{зв}}$ ,  $M_{\text{в}}$ ,  $M_{\text{х}}$  — молекулярные массы соответственно повторяющегося звена в цепи полимера на одну эфирную связь, воды и катализатора;  $N_0$  — число молей карбоксильных групп в исходной смеси;  $\alpha = N_{\text{х}} / N_0$  — отношение числа молей катализатора к числу молей карбоксильных групп в исходной смеси.

При титровании пробы щелочь расходуется на нейтрализацию молекул непрореагировавших карбоксильных групп адипиновой кислоты и нейтрализацию катализатора. Поэтому

$$b = V \cdot T \cdot 10^{-3} = (1 - q) \cdot N_0 + \alpha \cdot N_0,$$

где  $b$  и  $V$  — количество щелочи, пошедшей на титрование пробы соответственно в г-экв и мл;  $T$  — титр раствора щелочи (г-экв/л).

Введем нейтральный эквивалент пробы:  $G_e = g / b$  и, решая суммарное уравнение относительно  $1 / (1 - q)$ , получаем основное уравнение для построения кинетической кривой реакции поликонденсации (т. е. на основании известных значений  $b$  можно рассчитать среднюю степень поликонденсации):

$$\overline{P}_n = \frac{1}{1 - q} = \frac{G_e - 18}{M_{\text{зв}} + 190 \cdot \alpha - \alpha \cdot G_e},$$

которое для системы этиленгликоль — адипиновая кислота принимает вид:

$$\overline{P}_n = \frac{1}{1 - q} = \frac{G_e - 18}{86,7 - 0,004 \cdot G_e},$$

а для системы диэтиленгликоль — адипиновая кислота:

$$\overline{P}_n = \frac{1}{1 - q} = \frac{G_e - 18}{108,76 - 0,004 \cdot G_e}.$$

В одних координатах строят два графика зависимости  $1 / (1 - q)$  от времени для двух температур. На ось координат наносят также значения степеней превращения ( $q$ ), соответствующие первой и последней пробам. Из угла наклона прямых, зная исходную концентрацию карбоксильных групп, находят константу скорости ( $k_{\text{х}}$ ) бимолекулярной реакции. Затем, зная концентрацию катализатора,

определяют константу скорости ( $k$ ), не зависящую от концентрации катализатора.

Из значений констант скоростей ( $k$ ), определенных при разных температурах, рассчитывают энергию активации реакции на основании уравнения Аррениуса:

$$E = \frac{R(\ln k_2 - \ln k_1)}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}},$$

где  $T$  — температура эксперимента (К);  $R = 8,31$  Дж/(моль · К) — газовая постоянная.

Результаты расчетов представляют в виде табл. 3.6.

Таблица 3.6

Форма записи результатов

| $T$ (К) | $k_x$ , л/(моль · с) | $k$ , л <sup>2</sup> /(моль <sup>2</sup> · с) | $E_a$ , кДж/моль |
|---------|----------------------|---|------------------|
|         |                      |   |                  |

### Содержание отчета

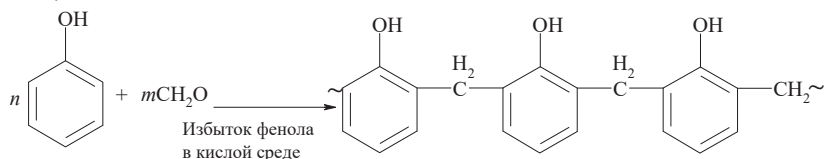
1. Написать реакцию образования полиэфира для данной пары мономеров.
2. Проанализировать кинетические зависимости реакции полиэтерификации.
3. Из полученного значения  $E_a$  определить тип процесса (равновесный или неравновесный).

### Работа 3.4. Получение фенолоформальдегидных олигомеров

Фенолы реагируют с альдегидами в кислой или щелочной среде с образованием линейных и разветвленных олигомеров, способных к дальнейшему превращению в полимеры пространственного строения. Наиболее изучена реакция фенолов с формальдегидом. В качестве промежуточных продуктов этой реакции образуются *орто*- и *пара*гидроксибензиловые спирты, а также 4,4-, 2,2- и 2,4-дигидроксидифенилметаны. Большое влияние на свойства образующихся полимеров оказывает соотношение исходных веществ. Если количество формальдегида не превышает эквимольного по

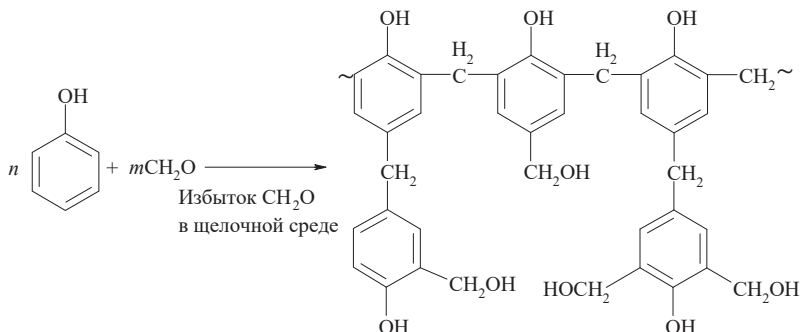
отношению к фенолу, то образуются термопластичные олигомеры линейного строения, которые называются *новолаками*. При избытке формальдегида образуются разветвленные термореактивные продукты поликонденсации, называемые *резолами*. Резолы плавятся и растворяются в органических растворителях, но в отличие от новолаков они способны при нагревании переходить в неплавкое и нерастворимое состояние. Этот переход осуществляется через образование промежуточного продукта, называемого *резитолом*, который неспособен плавиться и растворяться, но может набухать в растворителях и слегка размягчаться при нагревании. На последней стадии отверждения образуется неплавкий, нерастворимый и ненабухающий продукт поликонденсации, называемый *резитом*.

Реакции фенола с формальдегидом могут быть представлены следующими схемами:

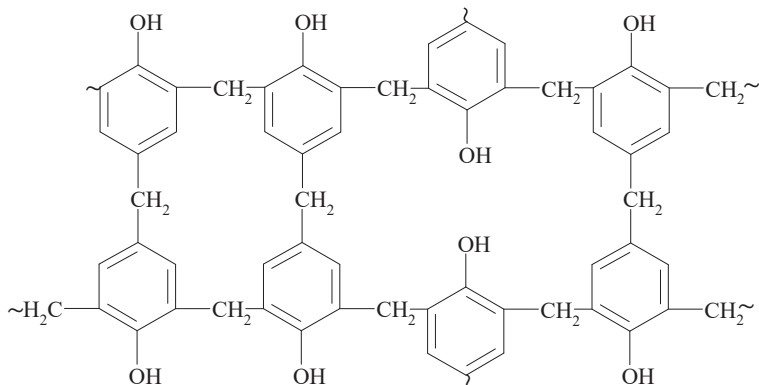


Эта формула весьма условно отражает строение новолаков, так как в процессе поликонденсации соединение фенольных ядер может происходить как в *орто*-, так и в *пара*положениях, образуя сложную смесь разнообразных структур.

При поликонденсации фенола с избытком формальдегида в щелочной среде получают резолы:



При дальнейшем нагревании резола отверждаются, т. е. превращаются в полимеры пространственного строения, так называемые резиты:



Резит представляет собой неплавкий и нерастворимый продукт, не размягчающийся при нагревании и не набухающий в растворителях, имеет высокую разноразветвленность и сложное пространственное строение.

#### **3.4.1. Получение фенолоформальдегидных олигомеров новолачного типа поликонденсацией фенола и формальдегида в кислой среде**

**Цель работы:** получить фенолоформальдегидный олигомер новолачного типа, провести его отверждение и определить растворимость олигомера до и после отверждения.

**Реактивы:** фенол, формалин (техн.1), 1 н раствор соляной кислоты, уротропин (отвердитель).

**Приборы и посуда:** колба круглодонная емкостью 100 см<sup>3</sup>, холодильник Либиха, термометр на 100 °С, колба Вюрца, фарфоровая чашка, противень, шпатель, часовое стекло.

#### **Порядок работы**

##### **1. Получение фенолоформальдегидного олигомера.**

<sup>1</sup> Для направленного процесса поликонденсации необходимо строго соблюдать мольное соотношение фенола и формальдегида, поэтому нужно точно знать содержание формальдегида в формалине.

2. Проведение его отверждения уротропином.
3. Определение времени отверждения олигомера.
4. Определение растворимости олигомера до и после отверждения.

### ***Методика работы***

В круглодонную колбу емкостью 100 см<sup>3</sup>, снабженную обратным холодильником и термометром, помещают 9,4 г (0,5 моль) фенола, нагревают колбу до 40–50 °С для расплавления фенола и добавляют 8,5 см<sup>3</sup> (0,085 моль) 36 %-ного формалина. После перемешивания содержимого колбы добавляют 5 см<sup>3</sup> (0,0005 моль) 1 н раствора НСl. Затем смесь в течение 10–15 мин нагревают с обратным холодильником до 50–60 °С. Через 10–20 мин после начала кипения смесь начинает мутнеть и затем расслаиваться. С момента помутнения ее дополнительно нагревают при слабом кипении еще 30 мин. После этого смесь оставляют на 30 мин, затем сливают верхний слой и отгоняют воду под вакуумом (остаточное давление 13 кПа). При этом температура не должна опускаться ниже 50 °С. По окончании отгонки горячий олигомер выливают на жестяной противень или в фарфоровую чашку и определяют растворимость полученного олигомера в воде, спиртах, ацетоне и щелочах.

Далее проводят отверждение олигомера уротропином и определяют время его отверждения.

Для этого навеску 2,0 г олигомера смешивают в ступке с 0,2 г уротропина. На металлическую плитку с отверстием для термометра, нагретую до 150 °С, насыпают 1,0 г смеси и с помощью плоской металлической лопатки распределяют ее как можно более равномерно на площадке 45 × 45 мм. Период от момента помещения олигомера на плитку до момента, когда он перестает тянуться в виде нитей и приклеивается к лопатке, считают временем отверждения. Затем проверяют растворимость отвержденного олигомера в спиртах, ацетоне и щелочах.

### ***Содержание отчета:***

1. Написать схему реакций получения и отверждения новолачного фенолоформальдегидного олигомера.
2. Оценить растворимость олигомера до и после отверждения.



### **3.4.2. Получение фенолоформальдегидных олигомеров резольного типа поликонденсацией фенола и формальдегида в щелочной среде**

**Цель работы:** получить фенолоформальдегидный олигомер резольного типа, определить вязкость, растворимость и время отверждения.

**Реактивы:** фенол (техн.), формалин (техн.), аммиак (30 %-ный раствор).

**Приборы и посуда:** колба круглодонная емкостью 100 см<sup>3</sup>, холодильник Либиха, пипетка на 1 см<sup>3</sup>, шпатель, часовое стекло.

#### **Порядок работы:**

1. Получение фенолоформальдегидного олигомера.
2. Определение растворимости олигомера.
3. Определение времени отверждения или желатинизации (ГОСТ 10759–64).

#### **Методика работы**

В круглодонную колбу емкостью 100 см<sup>3</sup> помещают 9,4 г (0,1 моль) фенола, наливают 9,2 см<sup>3</sup> (0,11 моль) 36 %-ного формалина и после тщательного перемешивания массы добавляют пипеткой 0,8 см<sup>3</sup> (0,013 моль) 30 %-ного раствора аммиака. После этого колбу на асбестовой сетке нагревают горелкой до кипения, которое поддерживают в течение 40 мин, т. е. на протяжении всего времени поликонденсации (за начало конденсации принимают момент начала кипения). В процессе поликонденсации реакционная смесь мутнеет и разделяется на два слоя. Сразу же по окончании конденсации отгоняют воду под вакуумом (остаточное давление 13 кПа) на водяной бане так, чтобы температура не опускалась ниже 50 °С. Отгонку прекращают по достижении температуры 80 °С. Продолжительность отгонки составляет около 45 мин. Затем определяют растворимость смолы и время отверждения (желатинизации).

#### **Содержание отчета:**

1. Написать схему реакций получения и отверждения резольного фенолоформальдегидного олигомера.
2. Оценить растворимость олигомера до и после отверждения.

## КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Чем отличается реакция поликонденсации от реакции полимеризации?
2. Как зависит структура образующихся продуктов от природы исходных мономеров?
3. Охарактеризуйте равновесную и неравновесную поликонденсацию.
4. Как влияют концентрация мономера и температура на процесс поликонденсации?
5. Какие факторы влияют на молекулярную массу поликонденсационных полимеров?
6. Почему молекулярная масса поликонденсационных полимеров значительно меньше, чем полимеризационных?
7. Какие побочные реакции протекают в процессе поликонденсации?
8. Охарактеризуйте основные способы проведения поликонденсации. В чем заключаются принципиальные отличия поликонденсации от полимеризации?
9. Какие исходные вещества используют при получении полимеров путем поликонденсации?
10. Напишите реакции получения полиамидов и сложных полиэфиров при равновесном и неравновесном процессах поликонденсации.
11. В каких условиях проводят реакции равновесной и неравновесной поликонденсации?
12. Как влияет соотношение реагентов на молекулярную массу полимера при проведении процесса в гомогенных и гетерогенных системах?
13. Как при поликонденсации получить полимер сетчатого строения с заданной плотностью цепей сетки?
14. Какие факторы обеспечивают получение полимера при поликонденсации с большой молекулярной массой?
15. Какие побочные реакции могут протекать в реакционной среде при получении полиэфира в случае повышения температуры реакции?

## ГЛАВА 4

# ПОЛИМЕРАНАЛОГИЧНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ

### ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

По отношению к различным химическим реагентам высокополимерные соединения в ряде случаев ведут себя так же, как и соответствующие мономерные соединения.

Так, полиэтилен способен хлорироваться, окисляться, часть атомов водорода в его макромолекулах может замещаться на нитрогруппу и т. д.

Высокомолекулярные соединения, содержащие функциональные группы (гидроксильную, карбоксильную, аминогруппу и др.), могут вступать в химические реакции так же, как и низкомолекулярные соединения, содержащие одноименные группы.

Известны и достаточно хорошо изучены реакции с участием гидроксильных групп целлюлозы, крахмала и поливинилового спирта.

Ряд реакций функциональных групп нашли применение для получения синтетических полимеров. Некоторые из этих реакций получили название реакций полимераналогичного превращения, так как в них участвуют только функциональные группы, а степень полимеризации не претерпевает сколько-нибудь значительного изменения.

Наряду со сходством химических реакций полимерных и низкомолекулярных соединений, имеются и существенные отличия:

- высокомолекулярные соединения характеризуются пониженной активностью реакционных групп;
- реакции высокомолекулярных соединений в большинстве случаев гетерогенны.

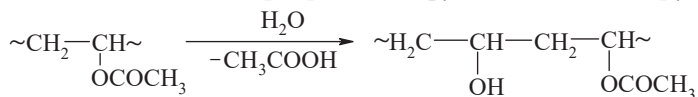
При наличии большого числа реакционных групп почти всегда часть из них не вступает в реакцию (например, при хлорировании, ацетилировании и т. п.).

Прореагировавшее элементарное звено полимера (структурная единица) неотделимо от непрореагировавших, в то время как в реакциях низкомолекулярных соединений можно отделить продукт реакции от непрореагировавшего вещества.

### **Полимераналогичные превращения и внутримолекулярные реакции**

Полимераналогичные превращения — это химические реакции, в результате которых в полимере под действием низкомолекулярных реагентов замечаются функциональные группы или атомы при неизменных степенях полимеризации и строения основной цепи. Они используются для химической модификации природных и синтетических полимеров, получения полимеров, которые невозможно синтезировать из мономеров ввиду их отсутствия (например, поливиниловый спирт, поливиниламин) или малой реакционной способности при полимеризации (например, винилгидрохинон), а также для изучения строения, стабилизации полимеров под влиянием различных химических реагентов. Полимераналогичные превращения часто сопровождаются различными побочными реакциями, редко протекают до высоких конверсий и вследствие статистического характера приводят к получению неоднородных по составу полимерных продуктов.

При полимераналогичных превращениях образуются разноразветвленные полимеры, состоящие из звеньев, образовавшихся в результате основной и побочной реакций и звеньев исходного полимера. Например, при гидролизе поливинилацетата может происходить частичное превращение функциональных групп:

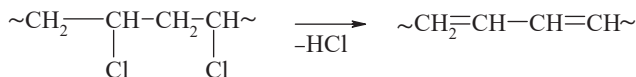


Внутримолекулярные превращения — это химические реакции функциональных групп или атомов, протекающие внутри одной макромолекулы и приводящие к изменению строения основной цепи. Внутримолекулярные реакции могут сопровождаться образованием циклов или приводить к получению полимеров с системой ненасыщенных связей.

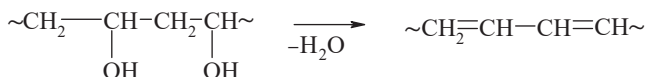
Примером реакций первого типа может служить внутримолекулярная циклизация полиакрилонитрила при 200 °С с образованием теплостойкого полимера с сопряженными связями так называемого «черного орлона»:



К реакциям второго типа можно отнести получение поливиниленов, полимеров с системой сопряженных связей, обладающих полупроводниковыми и магнитными свойствами. Эти полимеры получают, например, при отрыве галогенводорода от поливинилхлорида:



или воды от поливинилового спирта:



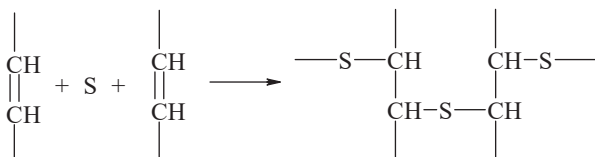
### Реакции сшивания и разветвления

Реакции сшивания и разветвления протекают при взаимодействии нескольких макромолекул друг с другом и приводят к образованию сетчатых и разветвленных полимеров.

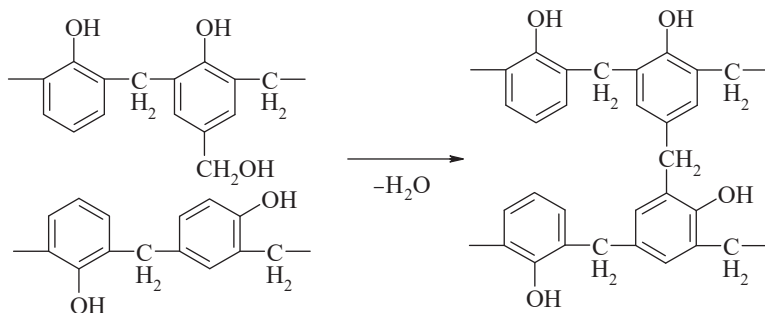
Межмолекулярные химические связи образуются либо непосредственно между макромолекулами при химическом взаимодействии функциональных групп, либо при участии низкомолекулярного реагента. В отличие от полимераналогичных превращений в данном случае макромолекула реагирует как единое целое; достаточно возникновения хотя бы одной связи между линейными

макромолекулами, чтобы они утратили кинетическую самостоятельность. Поскольку молекулярная масса сшивающего агента в сотни и тысячи раз меньше, чем полимера, для образования сетчатой структуры требуется ничтожно малое количество такого реагента. При этом свойства полимера в результате сшивания макромолекул принципиально изменяются: происходит потеря растворимости и плавкости, увеличиваются твердость и прочность полимера.

Примером межмолекулярных реакций может быть вулканизация каучуков, в результате которой образуются сшитые макромолекулы. Эту реакцию можно представить схемой:



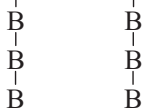
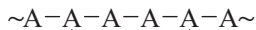
Другим примером образования сшитых полимеров является отверждение реакционноспособных олигомеров. Примером может служить реакция отверждения фенолоформальдегидной смолы за счет выделения воды:



Реакции сшивания и разветвления (прививки) полимеров используются для получения блок- и привитых сополимеров. В отличие от статистических сополимеров блок- и привитые сополимеры содержат длинные последовательности звеньев одного типа:



Блок-сополимер

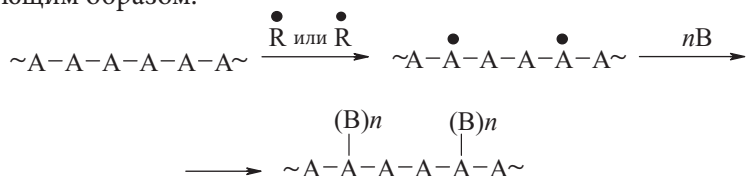


Привитой сополимер

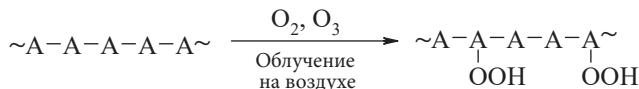
Вследствие различного характера распределения повторяющихся звеньев мономеров в цепи свойства блок- и привитых сополимеров отличаются от свойств обычных сополимеров такого же состава. Подбирая определенные и сходные вещества и меняя длину и частоту расположения блоков и боковых ответвлений, можно получать блок- и привитые сополимеры различного строения с широким варьированием свойств.

Наиболее распространенными способами получения блок- и привитых сополимеров являются взаимодействие макромолекулярных инициаторов с мономером и взаимодействие макрорадикалов или полимеров друг с другом.

Первый способ основан на применении полимера в качестве макромолекулярного инициатора, содержащего или образующего активные группы на концах или в середине цепи. Образование привитых сополимеров путем радикальной полимеризации мономера В на активных центрах цепи, возникших при взаимодействии полимера А с радикалом R или макрорадикалом  $R_m$ , протекает следующим образом:



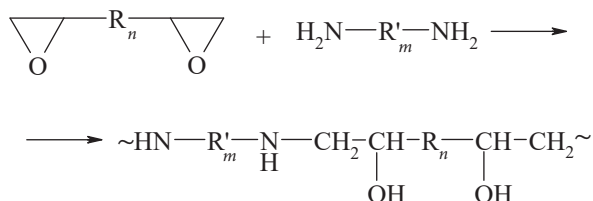
Активными группами могут служить пероксидные и гидропероксидные группы, которые вводятся в макромолекулы окислением полимеров либо путем воздействия ионизирующих излучений (γ-лучи, нейтроны, электроны и др.):



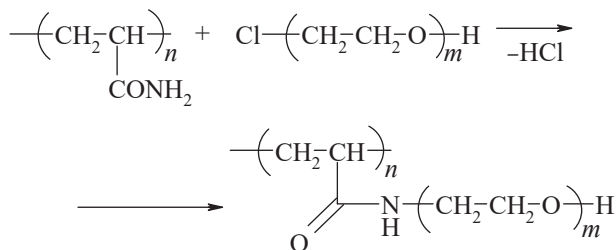
Пероксидные группы при нагревании распадаются с образованием макрорадикалов, которые осуществляют прививку.

Недостатком этих способов прививки является одновременное образование наряду с привитым сополимером гомополимеров, которые очень трудно разделить. Образование гомополимеров можно исключить, если проводить разложение гидропероксидных групп в присутствии восстановителей. Однако при этом получаются водорастворимые полимеры или реакцию следует проводить в эмульсии.

Второй способ получения блок- и привитых сополимеров основан на реакции конденсации различных полимеров или олигомеров, содержащих функциональные группы, или рекомбинации различных по строению макрорадикалов:

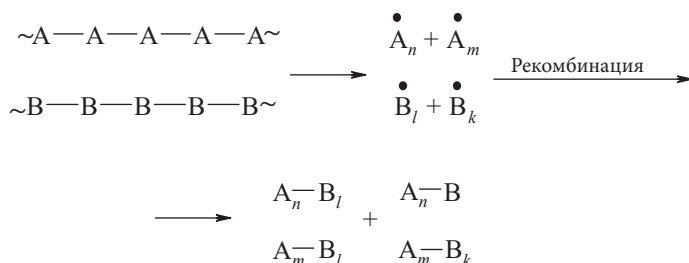


Если функциональные группы являются концевыми, то образуются блок-сополимеры; если функциональные группы расположены в середине молекулы, то образуются привитые сополимеры. Реакцию образования привитых сополимеров за счет конденсации функциональных групп можно представить следующим образом:



При совместной механической переработке (вальцевание, измельчение) двух или большего числа полимеров происходит разрыв макромолекул с образованием макрорадикалов, которые при рекомбинации образуют блок-сополимеры:





Подбирая соответствующим образом компоненты, можно получить блок- и привитые сополимеры разнообразного строения, свойства которых можно варьировать.

### Деструкция полимеров

При деструкции происходит разрыв связей в основной цепи макромолекулы, в результате которого уменьшается молекулярная масса полимеров. При этом изменения строения основной цепи не происходит. Деструкция может протекать при получении, хранении, переработке и эксплуатации полимеров под действием различных физических и химических факторов или при одновременном их воздействии. С одной стороны, при деструкции ухудшаются физико-химические и эксплуатационные свойства полимеров, а с другой — может улучшаться их перерабатываемость и облегчаться применение. Например, известно направленное применение деструкции для частичного снижения молекулярной массы натурального каучука с целью облегчения его переработки, для уменьшения вязкости полимеров, эмалей и лаков с целью упрощения их применения. Глубокая деструкция полимеров используется для получения из природных полимеров ценных низкомолекулярных веществ (например, получение глюкозы при гидролитической деструкции целлюлозы или крахмала), а также является важным методом изучения строения исходных полимеров (например, по продуктам окисления поливинилового спирта судят о количестве в цепи аномальных звеньев, соединенных по типу «голова к голове»). Деструкция полимеров может использоваться также для получения блок- и привитых сополимеров.

Кроме того, деструктивные реакции могут использоваться для регулирования молекулярной массы полимеров (например, при

деструкции полиакриламида в водных растворах под действием  $K_2S_2O_8$  интервал изменения молекулярных масс составляет один-два порядка), для получения информации о молекулярно-массовом распределении исходных полимеров, а также при изучении стабилизации полимеров.

Для предотвращения нежелательных процессов деструкции в полимеры при их получении и переработке вводят стабилизаторы, которые реагируют с макрорадикалами и сводят к минимуму или полностью ингибируют деструктивные процессы. Влияние стабилизаторов на процессы деструкции полимеров позволяет также замедлять или предотвращать неконтролируемое старение полимеров при их хранении и эксплуатации, что в конечном счете способствует продлению жизни полимерных материалов.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### *Работа 4.1. Алкоголиз поливинилацетата*

**Цель работы:** получить поливиниловый спирт щелочным или кислотным алкоголизом поливинилацетата.

**Реактивы:** поливинилацетат, этиловый спирт, 20 %-ный спиртовой раствор гидроксида натрия (щелочной метод) или серная кислота с  $\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$  (кислотный метод), ацетон, тетрахлорид углерода.

**Приборы и посуда:** термометр на  $100^\circ\text{C}$ , водяная баня, трехгорлая колба вместимостью 250 см, обратный холодильник, капельная воронка, воронка Бюхнера, склянка Бунзена, стаканы вместимостью  $500 \text{ см}^3$  (2 шт.), колба коническая вместимостью  $250 \text{ см}^3$ , шпатель, часовое стекло, пробирки (6 шт.).

Этиловый спирт и ацетон обладают наркотическим действием, легко воспламеняются. Работу следует проводить в вытяжном шкафу в отсутствие огня. Концентрированные кислоты ядовиты и вызывают сильные ожоги — работать с ними необходимо в защитных очках, резиновых перчатках и в вытяжном шкафу.

### **Порядок работы:**

1. Проведение щелочного (или кислотного) алкоголиза поливинилацетата.

2. Определение состава полученного сополимера по содержанию гидроксильных групп.

3. Определение растворимости исходного полимера и полученного сополимера.

### **Методика работы**

**Щелочной метод.** В трехгорлую колбу вместимостью 250 см<sup>3</sup>, снабженную мешалкой с глицериновым затвором, обратным холодильником и капельной воронкой, помещают 15 г поливинилацетата в 100 г этилового спирта и растворяют при перемешивании при 60–70 °С. Полученный раствор охлаждают до 30–35 °С и постоянно при интенсивном перемешивании добавляют 20 %-ный спиртовой раствор гидроксида натрия. Количество щелочи рассчитывают в мольном отношении к поливинилацетату 1 : 5. По мере омыления поливинилацетата образующийся сополимер осаждается из раствора в виде геля. Продолжительность реакции 2–3 ч. Гелеобразный продукт разрушают интенсивным перемешиванием и добавлением 30 см<sup>3</sup> холодного этилового спирта, в результате чего образуется порошкообразный продукт. После этого смесь нагревают до кипения и реакцию омыления продолжают при кипении в течение 20–30 мин.

Полученный полимер отфильтровывают на воронке Бюхнера, промывают несколько раз небольшими порциями ацетона или этилового спирта до нейтральной реакции по индикатору, отфильтровывают и сушат в вакуум-сушильном шкафу при 50–60 °С. Для более тщательной очистки отфильтрованный полимер растворяют в горячей дистиллированной воде (60–70 °С) и осаждают при перемешивании в 5–7-кратный (по объему) избыток ацетона или этилового спирта.

Осажденный полимер отфильтровывают и сушат до постоянной массы в вакуум-сушильном шкафу.

**Кислотный метод.** В трехгорлую реакционную колбу, снабженную мешалкой с глицериновым затвором, обратным холодильником и термометром, помещают 10 г поливинилацетата в 100 г этилового спирта и растворяют при перемешивании при 60–70 °С. После полного растворения полимера раствор охлаждают до 30 °С и при перемешивании в колбу вводят из капельной воронки 5,5 г

серной кислоты, предварительно разбавленной 15 см<sup>3</sup> этилового спирта. Затем колбу нагревают при интенсивном перемешивании смеси на кипящей водяной бане в течение 4–5 ч. По окончании реакции содержимое колбы охлаждают. Выпавший в процессе омыления полимер отфильтровывают и обрабатывают по методике, описанной выше для щелочного омыления.

Далее определяют выход полимера, а затем растворимость исходного поливинилацетата и полученного полимера в ацетоне, воде и тетрахлориде углерода. Для определения растворимости небольшое количество полимера (0,1–0,2 г) помещают в пробирки и добавляют в каждую пробирку соответствующий растворитель (по 5 см<sup>3</sup>). Затем в течение 0,5–1 ч наблюдают за изменениями, происходящими с полимерами. Результаты сводят в табл. 4.1.

Таблица 4.1

Форма записи результатов

| Полимер | Вода | Ацетон | Тетрахлорид углерода |
|---------|------|--------|----------------------|
|         |      |        |                      |

*Примечание:* Н — нерастворим, М — малорастворим, Н — набухает, Р — растворим.

На основании анализа содержания гидроксильных групп в полученном полимере рассчитывают состав сополимера.

**Определение содержания гидроксильных групп и гидроксильного числа.** Метод основан на способности гидроксилсодержащих соединений взаимодействовать с уксусным ангидридом с образованием сложного эфира:



Для ацетилирования применяют смесь уксусного ангидрида и пиридина. Пиридин связывает выделяющуюся уксусную кислоту с образованием соли, которая разлагается при добавлении воды; выделившуюся уксусную кислоту оттитровывают щелочью.

В колбу помещают 0,2–0,5 г измельченного и высушенного гидроксилсодержащего соединения, взвешенного с точностью до 0,0002 г, добавляют пипеткой 20 см<sup>3</sup> ацетилирующей смеси, присоединяют колбу к воздушному холодильнику, закрытому сверху

пробкой с хлоркальциевой трубкой, и нагревают на кипящей водяной бане в течение 1–2 ч. После охлаждения в колбу через верх холодильника добавляют 50 см<sup>3</sup> дистиллированной воды и смесь выдерживают при комнатной температуре 2–3 ч или нагревают на водяной бане 10 мин. Охлажденную смесь титруют щелочью в присутствии фенолфталеина до появления розовой окраски. По результатам анализа двух проб принимают среднее значение. Параллельно проводят контрольный опыт.

Содержание гидроксильных групп  $X$  (в %) рассчитывают по формуле

$$X = \frac{(V_1 - V_2) \cdot f \cdot 0,0085 \cdot 100}{g},$$

где  $V_1$  и  $V_2$  — объем 0,5 н раствора NaOH, израсходованного на титрование контрольной и анализируемой проб соответственно, см<sup>3</sup>;  $f$  — поправочный коэффициент 0,5 н раствора NaOH; 0,0085 — количество OH-групп, соответствующее 1 см<sup>3</sup> точно 0,5 н раствора NaOH, г;  $g$  — навеска, г.

Гидроксильное число (Г. Ч.) условно выражают числом миллиграммов KOH, необходимым для нейтрализации ангидрида, прореагировавшего с гидроксильными группами, которые содержатся в 1 г вещества.

Для определения гидроксильного числа полиэфир ацетилируют по методике, описанной выше. Навеска гидроксилсодержащего полимера обычно составляет 1–2 г. Нагревание проводят при 60 °С в течение 2 ч.

Гидроксильное число (Г. Ч., мг KOH/г) рассчитывают по формуле

$$\text{Г. Ч.} = \frac{(V_1 - V_2) \cdot f \cdot 0,0028 \cdot 100}{g} = \frac{(V_1 - V_2) \cdot f \cdot 5,61}{g},$$

где  $V_1$  и  $V_2$  — объем 0,5 н раствора KOH, израсходованного на титрование контрольной и анализируемой проб соответственно, см<sup>3</sup>;  $f$  — поправочный коэффициент 0,5 н раствора KOH; 0,028 — титр 0,5 н раствора KOH, г/см<sup>3</sup>;  $g$  — навеска, г.

### **Содержание отчета:**

1. Записать схему реакции образования поливинилового спирта.
2. Охарактеризовать состав образующегося сополимера.
3. Сравнить растворимость исходного и полученного полимеров.

### **Работа 4.2. Прививка винилацетата к полиметилметакрилату**

**Цель работы:** получить привитой сополимер на основе полиметилметакрилата и винилацетата.

**Реактивы:** полиметилметакрилат, винилацетат, пероксид бензоила, ацетон, этиловый спирт, инертный газ.

**Приборы и посуда:** термостаты (3 шт.), ампулы стеклянные (3 шт.), стаканы стеклянные (4 шт.), воронка Бюхнера, колбы Бунзена, шпатель, часовое стекло.

#### **Порядок работы:**

1. Проведение реакции прививки винилацетата к полиметилметакрилату.
2. Определение изменения массы образца в результате прививки.

#### **Методика работы**

Винилацетат токсичен и образует с воздухом взрывоопасные смеси. Ацетон и этиловый спирт — наркотики и легко воспламеняются. Работу следует проводить в вытяжном шкафу в отсутствие огня.

В стакане вместимостью 100 см<sup>3</sup> растворяют 2,5 г полиметилметакрилата в 10 г винилацетата. После растворения полимера добавляют 0,05 г пероксида бензоила и смесь тщательно перемешивают. Полученный раствор разливают в три ампулы. Ампулы продувают инертным газом в течение 5 мин и после запаивания помещают в термостаты, в которых выдерживают при заданной температуре в течение 5 ч (первую ампулу при 70 °С, вторую — при 80 и третью — при 90 °С).

По окончании реакции ампулы извлекают из термостатов, охлаждают водой до комнатной температуры и осторожно вскрывают. Содержимое ампул растворяют в ацетоне (4–5 см<sup>3</sup>) и осаждают при непрерывном перемешивании в 5-кратный избыток этилового спирта.

Полученный осадок полимера декантируют, промывают свежей порцией осадителя, отфильтровывают на воронке Бюхнера и сушат в вакуум-сушильном шкафу при 20–30 °С до постоянной массы.

Гомополимер (поливинилацетат) остается в растворе, и его выделяют осаждением водой.

Полученные данные вносят в табл. 4.2.

Таблица 4.2

Форма записи результатов

| Навеска, г |         |           | Время,<br>ч | Температура,<br>°С | Выход, г  |             | X, % |
|------------|---------|-----------|-------------|--------------------|-----------|-------------|------|
| Полимер    | Мономер | Инициатор |             |                    | Сополимер | Гомополимер |      |
|            |         |           |             |                    |           |             |      |

Изменение массы образца в результате прививки X (в %) рассчитывают по формуле

$$X = \frac{\Delta m_{\text{пр}}}{\Delta m_{\text{исх}}} \cdot 100,$$

где  $\Delta m_{\text{пр}}$  — изменение массы образца в результате прививки;  $\Delta m_{\text{исх}}$  — масса исходного образца до прививки.

Затем определяют растворимость полиметилметакрилата и привитого сополимера в ацетоне, спирте, этилацетате, тетрахлориде углерода, диметилформамиде. Полученные данные вносят в таблицу (см. табл. 4.1).

#### **Содержание отчета:**

1. Написать уравнение реакции получения привитого сополимера на основе полиметилметакрилата и винилацетата.
2. Сравнить растворимость полученного сополимера и исходного полимера.

#### **Работа 4.3. Деструкция линейного алифатического полиэфира в растворе**

**Цель работы:** определить изменение молекулярной массы линейного полиэфира в результате гидролитической деструкции.

**Реактивы:** линейный полиэфир, этиловый спирт, 30 %-ный раствор серной кислоты, 0,1 н спиртовой раствор гидроксида калия.

**Приборы и посуда:** обратный холодильник (2 шт.), водяная баня, колбы вместимостью 100 см<sup>3</sup> (2 шт.), стаканы вместимостью 250 см<sup>3</sup> (2 шт.), пипетка на 5 см<sup>3</sup>, мерный цилиндр на 10 см<sup>3</sup>, воронка Бюхнера, колба Бунзена, чашка Петри, часовые стекла (6 шт.), шпатель.

**Порядок работы:**

1. Проведение гидролитической деструкции полиэфира.
2. Определение кислотных чисел полиэфира в пробах реакционной смеси.
3. Определение молекулярной массы полимера в процессе деструкции.

**Методика работы**

Этиловый спирт обладает наркотическим действием и легко воспламеняется. Работу следует проводить в вытяжном шкафу в отсутствие огня.

Концентрированные кислоты ядовиты и вызывают сильные ожоги. Работать с ними необходимо в защитных очках, резиновых перчатках и в вытяжном шкафу.

В две колбы вместимостью 100 см<sup>3</sup> помещают по 10 г линейного полиэфира, добавляют в каждую по 50 см<sup>3</sup> этилового спирта и растворяют при комнатной температуре при перемешивании. После растворения полиэфира в одну из колб добавляют 6 см<sup>3</sup> 30 %-ного раствора серной кислоты. Колбы соединяют с обратным холодильником и нагревают на водяной бане при 40 °С, отбирая через каждый час пробы реакционной смеси (по 3 см<sup>3</sup>). В стаканы с отобранными пробами добавляют по 50 см<sup>3</sup> воды для осаждения полимера. Выделившийся полимер отфильтровывают, высушивают и по кислотному числу (см. работу 2.4) определяют молекулярную массу полимера. Результаты эксперимента вносят в табл. 4.3.

На основании полученных данных строят графики изменения молекулярной массы в процессе деструкции в отсутствие и в присутствии катализатора.



## Форма записи результатов

| № пробы | Время реакции,<br>мин | Кислотное<br>число | Молекулярная масса<br>полиэфира |
|---------|-----------------------|--------------------|---------------------------------|
|         |                       |                    |                                 |

**Содержание отчета:**

1. Написать уравнение реакции гидролитической деструкции полиэфира.
2. Сравнить молекулярную массу полиэфира до и после деструкции.

**КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ**

1. Какие два вида химических превращений полимеров вы знаете?
2. Какие превращения полимеров называют полимераналогичными?
3. Происходит ли существенное изменение молекулярной массы полимеров при полимераналогичных превращениях? Приведите примеры.
4. Какие полимеры (имеющие в макромолекулах ненасыщенные или насыщенные группировки) легче вступают в реакции полимераналогичных превращений?
5. Какие реакции называют макромолекулярными? Покажите это на примере вулканизации каучука.
6. Какой процесс называют деструкцией полимеров? Какие основные виды деструкции полимеров вы знаете?
7. Какие вещества используют для стабилизации полимеров? Что такое антипирены?

# ПРАВИЛА ТЕХНИКИ БЕЗОПАСНОСТИ

1. К работе допускаются студенты, прошедшие инструктаж по технике безопасности.

2. Приступать к работе можно только с разрешения преподавателя или лаборанта.

3. Во время работы разрешается пользоваться только исправными нагревательными устройствами, имеющими надежное заземление и исправную электропроводку. В случае их неисправности следует немедленно сообщить об этом преподавателю или лаборанту.

4. При сборке лабораторной установки необходимо обращать внимание на герметичность всех соединений с целью предотвращения утечки газов и паров веществ.

5. Разъединение составных частей лабораторных установок, в которых находились химические реагенты, разрешается только после охлаждения их до комнатной температуры.

6. Набор органических продуктов производить только с помощью резиновой груши.

7. Во избежание пожара не допускать попадания растворителей на разогретые электроприборы.

8. Категорически запрещается слив реагентов в канализацию. Для этих целей следует использовать специальные сборники.

9. Слянки с веществами должны иметь этикетки с четкими надписями, на которых указывается, что находится в сосудах.

10. Студенты, выполняющие эксперимент, должны следить за работой реакционной аппаратуры и не покидать рабочее место без разрешения преподавателя.

11. Рабочее место следует содержать в порядке. Перед уходом студент обязан убрать рабочее место, выключить электроприборы, отключить воду.

## СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

*Кулезнев В. Н.* Химия и физика полимеров / В. Н. Кулезнев, В. А. Шершнева. М. : Высш. школа, 1988. 312 с.

*Николаев А. Ф.* Технология пластических масс / А. Ф. Николаев. Л. : Химия. Ленингр. отд-ние, 1977. 368 с.

Практикум по химии и физике высокомолекулярных соединений / В. Ф. Куренков, Л. А. Бударина, А. Е. Заикин. М. : КолосС, 2008. 395 с.

*Тугов И. И.* Химия и физика полимеров / И. И. Тугов, Г. И. Кострыкина. М. : Химия, 1989. 432 с.

*Шур А. А.* Высокомолекулярные соединения / А. А. Шур. М. : Высш. школа, 1981.

## ОТЛИЧИТЕЛЬНЫЕ ЧЕРТЫ РЕАКЦИЙ СИНТЕЗА ПОЛИМЕРОВ

| Свободнорадикальная полимеризация   | Катионная полимеризация | Анионная полимеризация | Поликонденсация  |
|---|-------------------------|------------------------|--|
| Мономеры содержат двойную связь, и полимеризация осуществляется атаккой $\pi$ -электронов двойной связи мономера:   |                         |                        |  |
| свободными радикалами   | катионами               | анионами               | Мономеры содержат активные функциональные группы, и реакция осуществляется при конденсации функциональных групп                          |
| Рост полимерной цепи осуществляется быстро последовательным присоединением мономеров одного за другим к активным центрам  |                         |                        | Построение полимерной цепи происходит в результате медленной ступенчатой реакции между функциональными группами                          |
| В ходе реакции не происходит выделения низкомолекулярных веществ, и элементный состав полимера тождествен составу мономеров   |                         |                        | В результате реакции происходит выделение низкомолекулярных веществ. Элементный состав полимера отличен от состава мономеров             |
| В ходе реакции концентрация мономера уменьшается при одновременном увеличении концентрации полимера. Концентрация растущих цепей остается практически постоянной в ходе всей реакции. Реакционная смесь в любой момент времени содержит смесь мономера, растущих цепей и неактивного полимера |                         |                        | Практически весь мономер расходуется на начальных стадиях превращения. Полимер относительно высокой молекулярной массы образуется только |

| Свободнорадикальная полимеризация   | Катионная полимеризация  | Анионная полимеризация  | Поликонденсация  |
|---|--|---|--|
| -   | -  | При отсутствии обрыва цепи присоединяют весь мономер, а образующийся полимер реакционноспособен   | при очень высоких конверсиях (> 90 %). На промежуточных стадиях превращения в реакционной смеси содержатся молекулы различных молекулярных масс  |
| Процесс экзотермический   |  |   |  |
| Молекулярная масса полимера зависит от концентрации мономера и инициатора и от температуры, но слабо зависит от степени превращения | Молекулярная масса полимера зависит от концентрации мономера и температуры реакции, но не зависит от концентрации инициатора и степени превращения | Молекулярная масса полимера зависит от концентрации мономера, температуры реакции и природы растворителя; в случае реакционноспособных цепей зависит также от концентрации инициатора и степени превращения | Молекулярные массы продуктов зависят от мольного соотношения сомономеров в смеси. Степень превращения, а следовательно, и время реакции оказывают значительное влияние на молекулярную массу |

| Свободнорадикальная полимеризация   | Катионная полимеризация  | Анионная полимеризация  | Поликонденсация  |
|---|--|---|--|
| Полимер имеет широкое молекулярно-массовое распределение  | Полимер имеет молекулярно-массовое распределение средней ширины  | Полимер имеет довольно узкое молекулярно-массовое распределение   | Полимер имеет молекулярно-массовое распределение средней ширины  |
| Разветвлению цепей способствует реакция передачи цепи на уже полученный полимер. Образующийся полимер обычно имеет атактическую структуру               | Разветвление цепей чрезвычайно мало. Образующийся полимер обычно имеет атактическую структуру  | Разветвление цепей чрезвычайно мало. Образующийся полимер обычно имеет атактическую структуру. При использовании специальных гетерогенных катализаторов возможно получение стереорегулярного полимера | Разветвление цепей возможно только при наличии трифункционального мономера в исходной реакционной массе  |
| Реакция относительно простая и не требует особых мер предосторожности для ее осуществления, широко используется при промышленном производстве полимеров | Реакция чувствительна к влаге и другим ионным примесям. Имеет ограниченное применение в промышленном производстве полимеров. Основной способ проведения реакции — в растворе |   | Реакция относительно простая и не требует особых мер предосторожности (кроме строгой дозировки компонентов), широко используется при промышленном производстве полимеров |

# НЕКОТОРЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ РАЗЛИЧНЫХ ПРОМЫШЛЕННЫХ СПОСОБОВ ПРОВЕДЕНИЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ И ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ

| Полимеризация<br>в массе  | Полимеризация<br>в растворе   | Суспензионная<br>полимеризация  | Эмульсионная<br>полимеризация   | Поликонденсация<br>в расплаве (в массе)  | Поликонденсация<br>в растворе  |
|---|---|---|---|--|--|
| Гомогенная система. В некоторых случаях, когда полимер выпадает в осадок, система становится гетерогенной                 | Гомогенная система. В некоторых случаях, когда полимер нерастворим в системе растворитель — мономер, полимер выпадает в осадок, система становится гетерогенной | Гетерогенная система. Необходим строгий контроль за перемешиванием и за введением стабилизатора для поддержания суспензии | Гетерогенная система. Необходим строгий контроль за перемешиванием и отношением эмульгатор/стабилизатор | Гомогенная система   | Гомогенная система. Если полимер нерастворим в растворителе, система становится гетерогенной                         |
| Вязкость среды увеличивается быстро и при глубоких конверсиях достигается высоких значений. Массоперенос весьма затруднен | Вязкость среды увеличивается медленно, но не настолько, чтобы массоперенос мог происходить легко при глубокой конверсии   | Вязкость среды увеличивается не очень сильно даже при очень глубокой конверсии  | Вязкость среды увеличивается в ходе полимеризации   | Вязкость среды увеличивается быстро и при глубокой конверсии достигает высоких значений. Массоперенос весьма затруднен. Удаление побочного продукта также затруднено | Вязкость среды увеличивается медленно. Удаление побочного продукта несложно при соответствующем подборе растворителя |



| Полимеризация в массе  | Полимеризация в растворе  | Суспензионная полимеризация                                    | Эмульсионная полимеризация  | Поликонденсация в расплаве (в массе)                               | Поликонденсация в растворе                              |
|--|---|--|---|--|---|
| Диссипация выделяющейся теплоты затруднительна. Возможно автоускорение | Диссипация выделяющейся теплоты легко                             | Требуется продолжительное время для полного завершения реакции | Высокие степени превращения достигаются довольно быстро           | Не экзотермична. Однако осуществление теплопереноса затруднительно | Не экзотермична. Теплоперенос осуществляется равномерно |
| Требуется продолжительное время для завершения реакции                 |   |  |   | Требуется продолжительное время для достижения глубоких конверсий  |   |
| Пригодна для получения продуктов высокой молекулярной массы            | Пригодна для получения продуктов очень высокой молекулярной массы | Пригодна для получения продуктов высокой молекулярной массы    | Пригодна для получения продуктов очень высокой молекулярной массы | Пригодна для получения продуктов высокой молекулярной массы        |   |

| Полимеризация в массе   | Полимеризация в растворе  | Суспензионная полимеризация   | Эмульсионная полимеризация  | Поликонденсация в расплаве (в массе)  | Поликонденсация в растворе  |
|---|---|---|---|---|---|
| Наиболее часто используется в промышленных процессах радикальной полимеризации, поликонденсации и полиприсоединения | Используется для проведения радикальной, катионной, анионной и координационной полимеризации  | Используется для радикальной полимеризации  |   | Применяется для термостойких мономеров и полимеров, для мономеров с пониженной реакционной способностью, так как процесс происходит при высоких температурах. Во избежание деградации осуществляется в атмосфере инертного газа; для удаления низкомолекулярных продуктов используется вакуум | Используется для поликонденсации мономеров, разлагающихся при плавлении. При поликонденсации в растворе обеспечивается хорошая теплопередача, облегчается удаление низкомолекулярного продукта. Применяется для изготовления волокон и пленок |
| Продукт содержит минимум примесей, легко выделяется. Возможно получение готового изделия                            | Выделение продукта относительно сложно. Продукт содержит примеси, сопровождающие растворитель | Выделение продукта, образующегося в виде гранул, несложно. Полимер содержит примеси стабилизатора | Твердый продукт получают разрушением эмульсии. Полимер содержит примеси стабилизатора и др. | Продукт содержит минимум примесей. Очистка полимера от мономера и низкомолекулярных веществ осложнена, так как полимер застывает  | Продукт обычно содержит примеси растворителя  |

# ОГЛАВЛЕНИЕ

|   |    |
|---|----|
| Предисловие.....  | 3  |
| Методы синтеза высокомолекулярных соединений.....                                     | 4  |
| Глава 1. Радикальная и ионная полимеризация.....                                      | 5  |
| Теоретическая часть.....  | 5  |
| Экспериментальная часть.....  | 19 |
| Работа 1.1. Полимеризация метилметакрилата в массе<br>при различных температурах..... | 19 |
| Работа 1.2. Полимеризация метилметакрилата<br>в различных растворителях.....          | 22 |
| Работа 1.3. Изучение кинетики полимеризации<br>стирола в массе.....                   | 23 |
| Работа 1.4. Получение полиакриламида в растворителе.....                              | 29 |
| Работа 1.5. Получение пластифицированного<br>полиметилметакрилата в суспензии.....    | 30 |
| 1.5.1. Получение дибутилфталата.....  | 31 |
| 1.5.2. Получение пластифицированного<br>полиметилметакрилата.....                     | 32 |
| Контрольные вопросы.....  | 33 |
| Глава 2. Сополимеризация.....   | 35 |
| Теоретическая часть.....  | 35 |
| Экспериментальная часть.....  | 40 |
| Работа 2.1. Радикальная сополимеризация стирола<br>и метилметакрилата.....            | 40 |

|   |            |
|---|------------|
| Работа 2.2. Анализ сополимера стирола и метилметакрилата. Определение констант скорости роста цепи сополимера стирола и метилметакрилата..... | 44         |
| Работа 2.3. Получение сополимера акриламида с акриловой кислотой в водной среде.....  | 52         |
| Работа 2.4. Сополимеризация стирола с метакриловой кислотой в различных растворителях.....  | 52         |
| Работа 2.5. Сополимеризация метилметакрилата с метакриловой кислотой при различных степенях конверсии.....                                    | 56         |
| Контрольные вопросы.....  | 58         |
| <b>Глава 3. Поликонденсация.....</b>  | <b>60</b>  |
| Теоретическая часть.....  | 60         |
| Экспериментальная часть.....  | 71         |
| Работа 3.1. Поликонденсация фталевого ангидрида с этиленгликолем.....   | 71         |
| Работа 3.2. Поликонденсация фталевого ангидрида с этиленгликолем. Определение константы скорости роста цепи.....                              | 75         |
| Работа 3.3. Полиэтерификация.....   | 78         |
| Работа 3.4. Получение фенолоформальдегидных олигомеров.....   | 83         |
| 3.4.1. Получение фенолоформальдегидных олигомеров новолачного типа поликонденсацией фенола и формальдегида в кислой среде.....                | 85         |
| 3.4.2. Получение фенолоформальдегидных олигомеров резольного типа поликонденсацией фенола и формальдегида в щелочной среде.....               | 87         |
| Контрольные вопросы.....  | 88         |
| <b>Глава 4. Полимераналогичные превращения.....</b>   | <b>89</b>  |
| Теоретическая часть.....  | 89         |
| Экспериментальная часть.....  | 96         |
| Работа 4.1. Алкоголиз поливинилацетата.....   | 96         |
| Работа 4.2. Прививка винилацетата к полиметилметакрилату.....   | 100        |
| Работа 4.3. Деструкция линейного алифатического полиэфира в растворе.....   | 101        |
| Контрольные вопросы.....  | 103        |
| <b>Правила техники безопасности.....</b>  | <b>104</b> |

|  |     |
|--|-----|
| Список рекомендуемой литературы.....   | 106 |
| Приложение 1. Отличительные черты реакций синтеза полимеров....  | 107 |
| Приложение 2. Некоторые характеристики различных<br>промышленных способов проведения полимеризации<br>и поликонденсации..... | 110 |

Учебное издание

**Нейн** Юлия Ивановна  
**Ельцов** Олег Станиславович  
**Костерина** Мария Федоровна

# ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Учебно-методическое пособие

Заведующий редакцией  
Редактор  
Корректор  
Компьютерная верстка

*М. А. Овечкина*  
*С. Г. Галинова*  
*С. Г. Галинова*  
*В. К. Матвеев*

Подписано в печать 08.06.2018 г. Формат 60×84 1/16.  
Бумага офсетная. Цифровая печать. Усл. печ. л. 6,74.  
Уч.-изд. л. 5,8. Тираж 50 экз. Заказ 171.

Издательство Уральского университета  
Редакционно-издательский отдел ИПЦ УрФУ  
620083, Екатеринбург, ул. Тургенева, 4  
Тел.: +7 (343) 389-94-79, 350-43-28  
E-mail: rio.marina.ovechkina@mail.ru

Отпечатано в Издательско-полиграфическом центре УрФУ  
620083, Екатеринбург, ул. Тургенева, 4  
Тел.: +7 (343) 358-93-06, 350-58-20, 350-90-13  
Факс: +7 (343) 358-93-06  
<http://print.urfu.ru>



